

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 118, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- Б. М. Бредихин. Свободные числовые полугруппы со степенными плотностями 855
- Б. М. Будак и А. Д. Горбунов. Метод прямых для решения одной нелинейной краевой задачи в области с криволинейной границей 858
- А. Виноградов, Б. Делоне и Д. Фукс. О рациональных приближениях к иррациональным числам с ограниченными неполными частными 862
- А. А. Говорухина. Интегро-дифференциальные уравнения типа свертки 866
- С. И. Зуховицкий и Г. И. Эскин. О чебышевском приближении в гильбертовом кольце 870
- В. С. Мирер. О задаче Коши для систем линейных уравнений в частных производных с аналитическими коэффициентами 873
- Г. Н. Положий. Об одном методе решения интегральных уравнений 876
- В. П. Хавин. Аналитическое продолжение степенных рядов и многочлены Фабера 879

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- А. Л. Крылов. Осесимметрическая плоская упруго-сыпучая задача распространения состояния предельного равновесия 882

АСТРОНОМИЯ

- Г. А. Гурздян. Радиоинтерференционные явления, вызванные ионосферой Луны 884
- И. В. Максимов. Долгопериодный лунно-солнечный прилив в Мировом океане 888
- Д. О. Мохнач. Формирование газового хвоста комет 894

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- М. В. Масленников. Проблема Милна с произвольной индикатрисой 895

ФИЗИКА

- О. Довженко, В. Зацепин, Е. Мурзина, С. Никольский, И. Ракобольская и Е. Тукиш. Исследование широких атмосферных ливней космического излучения 899
- Д. Н. Зубарев. К теории вириальных разложений для неидеальных газов 903

В. И. Коган. К теории уширения спектральных линий в плазме	907
Б. М. Степанов. Замечание по поводу дисперсионных соотношений для рассеяния π -мезонов на нуклонах	911
Б. А. Трубников. Излучение плазмы в магнитном поле	913

ОКЕАНОЛОГИЯ

В. Г. Богоров. Продукция планктона и характеристика биогеографических областей океана	917
---	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. Буров и В. А. Красильников. Непосредственное наблюдение искажения формы интенсивных ультразвуковых волн в жидкости	920
В. М. Глазов и В. Н. Вигдорович. К вопросу о бездиффузионной кристаллизации металлических сплавов	924

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

И. Л. Ойфа. Инверсирование «непланарных» схем	928
---	-----

ХИМИЯ

Д. Н. Андреевский, Б. А. Кренцель и А. В. Топчиев. К вопросу о термодинамике реакции гидрохлорирования изобутилена	931
О. Н. Бреусов, А. В. Новоселова и Ю. П. Симанов. Термический и рентгенофазовый анализы системы $\text{CsF}-\text{BeF}_2$ и ее взаимоотношения с системами типа $\text{MeI F}-\text{BeF}_2$	935
Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Л. А. Червонева, Л. В. Федорчук и Т. Т. Васильева. Синтез ароматических углеводов. Новый метод синтеза углеводов ряда флуорена	938
А. Л. Либерман, И. М. Кузнецова, Н. И. Тюнькина и Б. А. Казанский. Стереοизомерные 1-метил-2-алкилциклогексаны	942
Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко и С. В. Цукерман. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок через систему двух бензольных ядер, связанных мостиковым звеном	946
Г. М. Маamedaлиев и С. М. Алиев. Получение ароматических углеводов каталитической переработкой керосина термического крекинга в присутствии легкого масла пиролиза нефтяного сырья	950
С. С. Новиков, И. С. Корсакова и М. А. Яцковская. О реакции присоединения нитроалканов к бензальацетону	954
А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и Н. Г. Толстикова. Синтез <i>n</i> -триалкилсилил- и <i>n</i> -триалкилсилилалкилстиролов	957
Г. А. Разуваев, Г. Г. Петулов и А. Г. Артемьев. Реакции обмена радикалов в присутствии AlCl_3	960
В. Д. Рябов и В. Л. Вайсер. Каталитический крекинг некоторых несимметричных диарилэтано в	964
А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, И. Н. Назаров и В. Ф. Кучеров. Дипольные моменты эфиров изомерных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот	967
Т. И. Юрженко, К. С. Григорьева, Н. В. Арефьев и М. Р. Виленская. Синтез алкилированных гидроперекисей ряда 1,1-дифенилэтана с применением хроматографического метода их выделения	970

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. Акишин и Н. Г. Рамбиди. Электронографическое исследование строения молекулы окиси лития	973
Е. З. Винтайкин. Упругость пара хрома над сплавами хром — железо в твердом состоянии	977
Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский. О влиянии внешнего электрического поля на адсорбционную способность полупроводника	980
Н. С. Ениколопан и Г. В. Королев. Зависимость выходов формальдегида при окислении метана от концентрации гомогенного инициатора, добавок инертного газа и от состояния стенок реакционного сосуда	983
Н. В. Николаева-Федорович и Л. А. Фокина. Влияние трибензиламина на реакцию восстановления аниона персульфата	987
А. Б. Таубман и Л. П. Янова. О некоторых особенностях радиационной де-струкции полимеров	991
Т. Г. Шалопалкина и А. А. Трапезников. Влияние скорости деформирования на скорость тиксотропного восстановления геля нафтената алюминия и метод осциллографической записи кривых напряжение — деформация	994

А. А. Карцев и А. И. Сладков. Органический фосфор в нефтях	998
--	-----

БИОХИМИЯ

М. Н. Баранов. Обмен некоторых фосфорных соединений в различных слоях коры больших полушарий белых крыс	1000
Н. Б. Черняк. Окислительное и гликолитическое фосфорилирование в лейкоцитах	1004

ГЕОЛОГИЯ

Н. К. Бургеля. О возрастном соотношении сидеритовых руд и диабазов в районе Бакальского месторождения	1007
М. Е. Долуда. К литологии верхневизейской песчано-глинистой толщи юго-западной окраины Донбасса	1010
Н. А. Игнатченко. Неогеновое угленакопление в бассейне нижнего течения р. Алдан	1014
А. С. Кунецов. О связи современного рельефа Тобольского района с глубиной тектоникой	1018

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

М. Г. Гуревич и И. М. Овчинников. Краткая характеристика природных вод района Тырныаузского рудного месторождения	1021
---	------

МИНЕРАЛОГИЯ

А. Ф. Соседко. Стибиотанталит из пегматитовой жилы на севере Кольского полуострова	1025
В. А. Хвостова. Новая находка гольмквистита	1027

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

А. А. Малеина. Фиксация фосфатов различными почвами	1031
---	------

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. К. Тетерюк. О находке пыльцы палеозойских покрытосеменных с открытиями порами	1034
--	------

ГЕНЕТИКА

Г. Б. Медведева и Л. Х. Эйбус. Применение меченых атомов к изучению процесса оплодотворения у растений	1037
--	------

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

О. К. Добролюбский и А. В. Славо. Воздействие микроэлемента кадмия на виноград	1040
С. С. Замотайлов. О порядке деления клеток при развитии предзародыша арахиса (<i>Arachis hypogaea</i> L.)	1043
В. В. Скрипчинский. Зависимость функционирования органов вегетативного воспроизведения многолетних и однолетних злаков от процесса образования семян	1046

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

B. M. Bredikhin. Free numerical semigroups with power densities	855
B. M. Budak and A. D. Gorbunov. Straight line method for solving a non-linear boundary problem in a region bounded by a curve	858
A. Vinogradov, B. Delaunay and D. Fux. Rational approximations to irrational numbers with bounded partial quotients	862
A. A. Govorukhina. Convolution type of integro-differential equation	866
S. I. Zukhovitsky and G. I. Eskin. Chebyshev approximation in a Hilbert ring	870
W. S. Mirer. Cauchy problem for simultaneous linear partial differential equations with analytic coefficients	873
	851

- G. N. Polozhy. A method of solving integral equations
 V. P. Khavin. Analytical continuation of power series and Farber polynomials

THEORY OF ELASTICITY

- A. L. Krylov. Propagation of limit equilibrium in the axially-symmetrical two-dimensional elastic-loose body case

ASTRONOMY

- G. A. Gurzadian. Radio interference phenomena due to the ionosphere of the Moon
 I. V. Maximov. Long period luno-solar tide in World Ocean
 D. O. Mokhnach. The formation of the gaseous tail in comets

MATHEMATICAL PHYSICS

- M. V. Maslennikov. Miln's problem with an arbitrary indicatrix

PHYSICS

- O. Dovzhenko, V. Zatsepin, E. Murzina, S. Nikolsky, I. Rakobolskaia and E. Tukish. Investigation of extensive air showers of cosmic radiation
 D. N. Zubarev. On the theory of virial expansions for non-ideal gases
 V. I. Kogan. On the theory of spectral line broadening in a plasma
 B. M. Stepanov. A remarque on dispersion relations for pion scattering on nucleons
 B. A. Trubnikov. Radiation of plasma in magnetic field

OCEANOLOGY

- B. G. Bogorov. The production of plankton as a characteristic of different biogeographic provinces of the ocean

TECHNICAL PHYSICS

- V. A. Burov and V. A. Krasilnikov. Direct observation of the distortion of intense supersonic waves in a liquid
 V. M. Glazov and V. N. Vigdorovich. On diffusion-free crystallization of metal alloys

ELECTRICAL ENGINEERING

- I. L. Oifa. Inversion of non-planar circuits

CHEMISTRY

- D. N. Andreevsky, B. A. Krentzel and A. V. Topchiev. On the thermodynamics isobutylene hydrochlorination
 O. N. Breusov, A. V. Novoselova and Yu. P. Simanov. Thermal and roentgenophasic analysis of the CsF—BeF₂ system and its interrelations with MeIF and BeF₂ systems
 R. J. Levina, V. R. Skvarchenko, L. A. Chervoneva, L. V. Fedorchuk and T. T. Vasilieva. The synthesis of aromatic hydrocarbons. A new method of synthesizing hydrocarbons of the fluorene series
 A. L. Liberman, I. M. Kuznetsova, N. I. Tiunkina and B. A. Kazansky. Stereoisomeric 1-methyl-2-alkylcyclohexanes
 L. M. Litvinenko, R. S. Cheshko and S. V. Tsukerman. Interaction between separated atomic groups through a system of two benzene nuclei connected by a bridge
 G. M. Mamedaliev and S. M. Aliev. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic treatment of thermal cracking gasoline in the presence of light oil obtained from petroleum pyrolysis
 S. S. Novikov, I. S. Korsakova and M. A. Iatskovskaia. Addition of nitroalkanes to benzalacetone
 A. D. Petrov, E. A. Chernyshev and N. G. Tolstikova. The synthesis of *p*-trialkylsilylsterenes and *p*-trialkylsilylalkylsterenes
 G. A. Razuvaev, G. G. Petukhov and A. G. Artemiev. Reactions involving exchange of radicals in the presence of AlCl₃
 V. D. Riabov and V. L. Vaiser. Catalytic cracking of some non-symmetric dialkylarylethanes
 A. N. Shidlovskaja, J. K. Syrkin, I. N. Nazarov and V. F. Kuchеров. Dipole moments of esters of isomeric cyclohexane-1,2-dicarboxylic acids
 T. I. Yurzhenko, K. S. Grigorieva, N. V. Arefiev and M. R. Vilenskaia. The production of alkylated hydroperoxides of the 1,1-diphenylethane series by the use of chromatographic method for their liberation



PHYSICAL CHEMISTRY

P. A. Akishin and N. G. Rambidi. Electronodiffraction study of lithium oxide . . .	973
E. L. Vintaikin. Chromium vapour pressure over solid chromium iron alloys .	977
F. F. Volkenstein and V. B. Sandomirsky. The influence of an external electric field on the adsorptive ability of a semiconductor	980
N. S. Enikolopian and G. V. Korolev. Formaldehyde yields on methane oxidation, as dependent upon the homogeneous initiator concentration, inert gas admixtures and the condition of the reaction vessel walls	983
N. V. Nikolaeva-Fedorovich and L. A. Fokina. The influence of tribenzylamine on the persulphate anion reduction	987
A. B. Taubman and L. P. Yanova. Certain features in the radiation decomposition of polymers	991
T. G. Shalopalkina and A. A. Trapeznikov. The influence of the deformation rate on reduction rate of aluminium naphthenate gel and the method of stress — strain oscillographic records	994

GEOCHEMISTRY

A. A. Karzev and A. I. Slakov. Organic phosphorus in petroleum	998
--	-----

BIOCHEMISTRY

M. N. Baranov. Exchange of certain phosphorous compounds in different layers of the cortex of the great hemispheres in white rats	1000
N. B. Cherniak. Oxidative and glycolytic phosphorylation in white blood cells	1004

GEOLOGY

N. K. Burghela. On the age correspondence of siderite ores and diabases within the region of the Bakal deposit	1007
M. E. Doluda. On the lithology of the Upper Visean sandy-clayey stratum of the south-western borderland of the Donetz basin	1010
N. A. Ignatchenko. A neogene coal accumulation within the basin of the lower reach of the Aldan river	1014
A. S. Kuznetsov. On the relation existing between the modern relief of the Tobolsk region and deep-seated tectonic geology	1018

HYDROGEOLOGY

M. G. Gurevich and I. M. Ovchinnikov. A brief description of natural waters in the region of the Tyrnyauz ore deposit	1021
---	------

MINERALOGY

A. F. Sosedko. Stibiotantalite from a pegmatite vein of the northern of the Kola Peninsula	1025
V. A. Hvostova. A new discovery of holmquistite	1027

SOIL SCIENCE

A. A. Maleina. The fixation of phosphates by different soils	1031
--	------

PALEONTOLOGY

V. K. Teteriuk. On a finding of open-pored pollen grains of Paleozoic Angiosperms	1034
---	------

GENETICS

G. B. Medvedeva and L. Kh. Eidus. Labelled atoms, as applied for investigating the fertilization process in plants	1037
--	------

PLANT PHYSIOLOGY

O. K. Dobroliubsky and A. V. Slavvo. The effect produced by the cadmium trace element upon Vitis vinifera	1040
S. S. Zamotailov. On the sequence of cell division observed in the development of the pre-embryo in Arachis hypogaea L.	1043
V. V. Skripchinsky. The relation between the work of organs of vegetative propagation in perennial and annual cereals, and the process of seed formation .	1046

ПОПРАВКИ

Рисунки 1 и 4 к статье М. П. Солнцевой «Особенности строения зародышевого мешка *Fragaria grandiflora* и явление полиэмбрионии», напечатанной в ДАН, т. 116, № 5, 1957 г., помещены на вклейке к стр. 856.

В статье Б. И. Брука и Г. И. Николаева «О возможности применения трития для радиографического исследования распределения водорода в титане и цирконии» помещенной в ДАН, т. 116, № 1, 1957 г., на стр. 78, в строках 16—17 снизу вместо «тритиевой воды с удельной активностью 15 Си/мл» следует читать: «тритиевой воды с удельной активностью 15 м Си/мл».

Б. М. БРЕДИХИН

СВОБОДНЫЕ ЧИСЛОВЫЕ ПОЛУГРУППЫ СО СТЕПЕННЫМИ ПЛОТНОСТЯМИ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 16 VIII 1957)

1. Анализ элементарных доказательств асимптотического закона распределения простых чисел ^(1,2) показывает, что этот закон является отражением только мультипликативных и порядковых свойств полугруппы натуральных чисел и не связан с аддитивной структурой множества натуральных чисел. Действительно, переходя к рассмотрению полугрупп вещественных чисел, мы обнаруживаем, что и в таких полугруппах имеет место асимптотический закон распределения образующих элементов полугруппы при определенной плотности распределения элементов полугруппы на числовой оси.

Пусть G — мультипликативная полугруппа вещественных чисел $\alpha \geq 1$ ($1 \in G$), упорядоченных по их величине:

$$1 = \alpha_1 < \alpha_2 \leq \alpha_3 \leq \dots$$

Числа $\omega_1 \leq \omega_2 \leq \omega_3 \leq \dots$ ($\omega_i \in G$; $\omega_i > 1$) являются образующими элементами полугруппы G . Наличие образующих элементов в полугруппе G означает, что каждый элемент $\alpha \in G$ однозначно записывается в форме $\alpha = \omega_1^{x_1} \omega_2^{x_2} \dots$, где x_i — целые неотрицательные числа, причем только конечное число $x_i \neq 0$.

Будем называть полугруппу G свободной числовой полугруппой. В дальнейшем рассматриваются только такие свободные полугруппы, которые не имеют предельных точек на конечном расстоянии (в полугруппе G сосчитываются все элементы, различные по записи, независимо от их возможного совпадения по величине).

Положим

$$\nu_G(x) = \sum_{\alpha \leq x, \alpha \in G} 1, \quad \pi_G(x) = \sum_{\omega \leq x, \omega \in G} 1.$$

Если существует $\lim_{x \rightarrow \infty} (\nu(x)/x^\theta) = C$, где $\theta > 0$, $C > 0$, то будем называть C степенной θ -плотностью полугруппы G . В случае $\theta = 1$ понятие степенной плотности совпадает с понятием естественной плотности.

В этой заметке кратко излагается элементарное решение задачи нахождения асимптотики $\pi_G(x)$ по заданной асимптотике $\nu_G(x)$. В основе доказательств лежат методы, развитые в работах Эйуба ⁽³⁾ и Брёйша ⁽⁴⁾ и опирающиеся на идеи Сельберга и Шапиро.

2. Определим на полугруппе G функции:

$$\mu_G(\alpha) = \begin{cases} 1, & \text{если } \alpha = 1; \\ (-1)^h, & \text{если } \alpha = \omega_1 \dots \omega_h; \\ 0, & \text{если } \omega_i^2 / \alpha; \end{cases}$$

$$\Lambda_G(\alpha) = \begin{cases} \log \omega, & \text{если } \alpha = \omega^x \ (x > 0); \\ 0, & \text{если } \alpha \neq \omega^x; \end{cases} \quad \psi_G(x) = \sum_{\alpha \leq x} \Lambda_G(\alpha).$$

Лемма (обобщенная лемма Сельберга). Пусть G — свободная числовая полугруппа, имеющая степенную θ -плотность, причем

$$\nu_G(x) = Cx^\theta + O(x^{\theta_1}), \quad \text{где } \theta_1 < \theta. \quad (1)$$

Тогда

$$\psi_G(x) \log x + \sum_{\alpha \leq x} \Lambda_G(\alpha) \psi_G\left(\frac{x}{\alpha}\right) = \frac{2}{\theta} x^\theta \log x + O(x^\theta). \quad (2)$$

Доказательство. Рассмотрим мёбиусовскую трансформацию: если

$$f(x) = \sum_{\alpha \leq x} h\left(\frac{x}{\alpha}\right) \log x,$$

то

$$\sum_{\alpha \leq x} \mu_G(\alpha) f\left(\frac{x}{\alpha}\right) = h(x) \log x + \sum_{\alpha \leq x} \Lambda_G(\alpha) h\left(\frac{x}{\alpha}\right). \quad (3)$$

Полагая $h(x) = \theta \psi_G(x) - x^\theta + 1 + \frac{C_0}{C}$, где C_0 — константа, определяемая подгруппой G , и используя неравенство (1), выводим оценку

$$\begin{aligned} h(x) \log x + \sum_{\alpha \leq x} \Lambda_G(\alpha) h\left(\frac{x}{\alpha}\right) &= \\ &= \theta \psi_G(x) \log x + \theta \sum_{\alpha \leq x} \Lambda_G(\alpha) \psi_G\left(\frac{x}{\alpha}\right) - 2x^\theta \log x + O(\psi_G(x)). \end{aligned} \quad (4)$$

С другой стороны,

$$\sum_{\alpha \leq x} \mu_G(\alpha) f\left(\frac{x}{\alpha}\right) = O(x^\theta). \quad (5)$$

Из (3), (4) и (5) следует обобщенное неравенство Сельберга.

3. Введем в рассмотрение функцию

$$\vartheta_G(x) = \sum_{\omega \leq x} \log \omega.$$

Теорема 1 (асимптотический закон). Пусть для свободной числовой подгруппы выполняются условия обобщенной леммы Сельберга.

Тогда

$$\pi_G(x) \sim \frac{1}{\theta} \frac{x^\theta}{\log x}. \quad (6)$$

Доказательство. Достаточно доказать, что

$$\vartheta_G(x) \sim \frac{1}{\theta} x^\theta, \quad (7)$$

так как асимптотические равенства (6) и (7) эквивалентны.

Пусть R — интервал $(\log x, \frac{x}{\log x})$. Оценим $\sum_{\alpha \in R} \vartheta_G\left(\frac{x}{\alpha}\right)$. С помощью элементарных свойств функции $\vartheta_G(x)$ получается оценка снизу:

$$\sum_{\alpha \in R} \vartheta_G\left(\frac{x}{\alpha}\right) > (1-h) C x^\theta \log x, \quad (8)$$

где достаточно малая константа $h < 1$.

Из обобщенного неравенства Сельберга, принимая во внимание, что

$$\overline{\lim}_{x \rightarrow \infty} \frac{\vartheta_G(x)}{x^\theta} = \frac{1}{\theta} + \gamma, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\vartheta_G(x)}{x^\theta} = \frac{1}{\theta} - \gamma,$$

и допуская, что $\gamma \neq 0$, выводим оценку сверху:

$$\sum_{\alpha \in R} \vartheta_G\left(\frac{x}{\alpha}\right) < (1-h) C x^{\theta} \log x. \quad (9)$$

Но оценки (8) и (9) противоречивы. Следовательно, $\gamma = 0$, что доказывает формулу (7).

4. В теореме 1, доказанной при весьма общих условиях, содержится ряд частных теорем, которые получаются при рассмотрении специальных полугрупп. Приведем некоторые примеры специализации теоремы 1.

1) Теорема 1 буквально формулируется для числовых полугрупп с базами (в таких полугруппах логарифмы базисных — образующих элементов линейно независимы).

В частности, рассматривая полугруппу всех натуральных чисел, получим асимптотический закон распределения простых чисел.

2) Пусть $\pi(x)$ — число всех гауссовых простых чисел, лежащих в круге радиуса x . Теорема 1 и оценка числа целых точек внутри круга (5) доставляют известный результат:

Теорема 2.

$$\pi(x) \sim 2 \frac{x^2}{\log x}.$$

Аналогичные результаты можно получить во всех тех случаях, когда из простых гауссовых чисел первого квадранта будут образовываться полугруппы гауссовых чисел со степенными плотностями.

3) Теорема 1 применяется для решения одного класса обратных задач аддитивной теории чисел (другой класс задач рассмотрен в работах Г. А. Фреймана⁽⁶⁾).

Пусть

$$a_1, a_2, \dots, a_n, \dots \quad (10)$$

монотонная неубывающая последовательность положительных чисел, $n(u)$ — число членов последовательности (10), не превосходящих u ; $q(u)$ — число решений неравенства

$$n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots \leq u$$

в целых неотрицательных числах.

Теорема 3. Если

$$q(u) = C e^{\theta u} + O(e^{\theta_1 u}),$$

где $\theta > 0$, $\theta_1 < 0$, то

$$n(u) \sim \frac{1}{\theta} \frac{e^{\theta u}}{u}.$$

4) Из теоремы 1 следует асимптотический закон распределения простых идеалов в полугруппах идеалов алгебраических полей, в частности, известный результат Шапиро⁽⁷⁾.

5. Изучение арифметики свободных числовых полугрупп элементарными методами может оказаться полезным в связи с теми проблемами, которые возникают в общей теории характеров числовых полугрупп^(8,9) и которые также решаются наиболее естественно, когда мы рассматриваем полугруппы вещественных чисел⁽¹⁰⁾.

Куйбышевский педагогический институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
14 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Selberg, Ann. Math., (2) 50 (1949). ² А. Г. Постников, Н. П. Романов, Усп. матем. наук, 10, 4 (1955). ³ R. Ayoub, Canad. J. Math., 7, № 1 (1955). ⁴ R. Breusch, Duke Math. J., 21, № 1 (1954). ⁵ И. М. Виноградов, Изв. АН СССР, сер. физ.-матем., № 3, 313 (1932). ⁶ Г. А. Фрейман, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, № 4 (1955). ⁷ H. Shapiro, Comm. Pure and Appl. Math., 2 (1949). ⁸ Н. Г. Чудаков, Тр. 3-го Всесоюз. матем. съезда, 1, Изд. АН СССР, 1956. ⁹ Б. М. Бредихин, Тр. 3-го Всесоюз. матем. съезда, 1, Изд. АН СССР, 1956. ¹⁰ Н. Г. Чудаков, Б. М. Бредихин, Укр. матем. журн., 8, № 4 (1956).

Б. М. БУДАК и А. Д. ГОРБУНОВ

МЕТОД ПРЯМЫХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ОДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ В ОБЛАСТИ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ГРАНИЦЕЙ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 17 VII 1957)

Пусть требуется найти непрерывно дифференцируемое решение уравнения

$$u_{xy} = f(x, y, u, u_x, u_y), \quad (1)$$

правая часть которого определена и непрерывна по совокупности всех аргументов и удовлетворяет условию Липшица с константой L_1 по u_x и u_y в замкнутой ограниченной области

$$\bar{G}: 0 \leq x \leq l_x, g(x) \leq y \leq l_y, |u| \leq l_u, |u_x| \leq l_{u_x}, |u_y| \leq l_{u_y},$$

где $g(x) \geq 0$ при $0 \leq x \leq l_x$, а $g'(x) \geq 0$ и непрерывна; пусть это решение должно удовлетворять граничным условиям

$$u(x, g(x)) = \varphi(x), \quad 0 \leq x \leq l_x; \quad u(0, y) = \psi(y), \quad 0 \leq y \leq l_y, \quad (2)$$

причем $\varphi'(x)$ и $\psi'(y)$ непрерывны, а $M_\varphi + 2M_\psi < l_u$, $M_{\varphi'} + M_{\psi'} M_{g'} < l_{u_x}$, $M_\psi < l_u$, $M_{\psi'} < l_{u_y}^*$.

Метод прямых применялся ранее для решения аналогичной задачи для случая, когда f не зависит от u_x и u_y .

В п. 1° устанавливается при указанных условиях существование по крайней мере одного решения задачи (1), (2). В пп. 2° и 3° при дополнительных условиях утверждается единственность решения этой задачи, непрерывная зависимость его от граничных условий и приводится оценка погрешности, допускаемой при замене точного решения приближенным.

1°. Продолжим f , положив $f(x, y, u, u_x, u_y) = f(x, l_y, u, u_x, u_y)$ при $y \geq l_y$ и $f(x, y, u, u_x, u_y) = f(x, g(x), u, u_x, u_y)$ при $y \leq g(x)$. На каждой прямой $x = x_k = kh$ ($k = 0, 1, 2, \dots; h > 0$) заменим приближенно искомое решение функцией $u_k(y)$, где $u_k(y)$ определяются шаг за шагом из системы

$$\frac{\Delta u'_k}{h} = f\left(x_k, y, u_k, \frac{\Delta u_k}{h}, u'_k\right),$$

$$\Delta u_k = u_{k+1}(y) - u_k(y), \quad \Delta u'_k = u'_{k+1}(y) - u'_k(y), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

при граничных условиях

$$u_0(y) = \psi(y), \quad u'_0(y) = \psi'(y), \quad u(g(x_k)) = \varphi(x_k), \quad k = 0, 1, \dots \quad (4)$$

* Через M_φ , $M_{\varphi'}$ и т. д. обозначены верхние грани модулей φ , φ' и т. д. в области их задания.

Перепишав уравнение (3) в виде

$$u'_{k+1}(y) = u'_k(y) + hf\left(x_k, y, u_k(y), \frac{u_{k+1}(y) - u_k(y)}{h}, u'_k(y)\right), \quad (3')$$

замечаем, что правая часть этого дифференциального уравнения с искомой функцией $u_{k+1}(y)$ удовлетворяет условию Липшица с константой L_1 по u_{k+1} и непрерывна по совокупности аргументов y, u_{k+1} для всех k и y , для которых выполняются неравенства

$$0 \leq x_k \leq l_x, \quad |u_k(y)| \leq l_u, \quad \left| \frac{u_{k+1}(y) - u_k(y)}{h} \right| \leq l_{u_x}, \quad |u'_k(y)| \leq l_{u_y};$$

поэтому (3') имеет единственное решение $u'_{k+1}(y)$ с непрерывной производной.

Определим область

$$\bar{G}_{xy}^*: 0 \leq x \leq l_x^*, \quad g(x) - l_y^* \leq y \leq g(x) + l_y^*,$$

в которой решения системы (3), (4) существуют.

Заменяя в (3') k на i и суммируя по i от 0 до $k-1$, получим

$$u'_k(y) = \psi'(y) + h \sum_{i=0}^{k-1} f_i(y), \quad (5)$$

где

$$f_i(y) = f\left(x_i, y, u_i(y), \frac{\Delta u_i(y)}{h}, u'_i(y)\right).$$

Интегрируя (5) по y от $g(x_k)$ до y , будем иметь

$$u_k(y) = \varphi(x_k) + \psi(y) + \psi(g(x_k)) + h \int_{g(x_k)}^y \sum_{i=0}^{k-1} f_i(\eta) d\eta. \quad (6)$$

Заменяя в (6) k на $k+1$, вычитая (6) из полученного равенства и деля результат на h , найдем

$$\frac{\Delta u_k(x)}{h} = \frac{\Delta \varphi(x_k)}{h} - \frac{\Delta \psi(g(x_k))}{h} + \int_{g(x_{k+1})}^y f_k(\eta) d\eta - \int_{g(x_k)}^{g(x_{k+1})} \sum_{i=0}^{k-1} f_i(\eta) d\eta. \quad (7)$$

Из (6), (7) и (5) получаем ограничения на l_x^*, l_y^* :

$$|u_k(\eta)| \leq M_\varphi + 2M_\psi + M_f l_x^* l_y^* \leq l_u; \quad (8)$$

$$\left| \frac{\Delta u_k(y)}{h} \right| \leq M_{\varphi'} + M_{\psi'} M_{g'} + M_f l_y^* + M_f M_{g'} l_x^* \leq l_{u_x}; \quad (9)$$

$$|u'_k(y)| \leq M_{\psi'} + M_f l_x^* \leq l_{u_y}. \quad (10)$$

Если l_x^* и l_y^* будут удовлетворять условиям (8), (9), (10) и $l_x^* \leq l_x$, $l_y^* \leq l_y$, то система (3), (4) будет разрешимой в области \bar{G}_{xy}^* .

Далее, образуем область

$$\bar{G}_{xy}^{**}: 0 \leq x \leq l_x^{**}, \quad g(x) \leq y \leq l_y^*,$$

выбрав l_x^{**} так, чтобы при $0 \leq x \leq l_x^{**}$ выполнялось неравенство $g(x) \leq l_y^*$.

Положим

$$\begin{aligned} \tilde{u}(x, y) &= u_k(y) + \frac{\Delta u_k(y)}{h} (x - x_k), \quad x_k \leq x \leq x_{k+1}; \\ g(x_{k+1}) - l_y^* &\leq y \leq g(x_k) + l_y^* \quad \text{при } g(x_{k+1}) \geq g(x_k); \\ g(x_k) - l_y^* &\leq y \leq g(x_{k+1}) + l_y^* \quad \text{при } g(x_{k+1}) < g(x_k). \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда

$$\tilde{u}_x(x, y) = \frac{\Delta u_k(y)}{h}; \quad (12)$$

$$\tilde{u}_y(x, y) = u'_k(y) + \frac{\Delta u'_k(y)}{h} (x - x_k). \quad (13)$$

Функции $\tilde{u}(x, y)$ и $\tilde{u}_y(x, y)$ непрерывны всюду в области их определения, а $\tilde{u}_x(x, y)$ непрерывна по y и претерпевает конечный скачок при переходе через прямые $x = x_k$, $k = 1, 2, \dots$

Из (11) вытекает существование такого числа h_0 , что всякая функция $\tilde{u}(x, y)$, $0 < h \leq h_0$, определена по крайней мере в области \bar{G}_{xy}^{**} .

Дифференцируя (12) по y , получим

$$\tilde{u}_{xy}(x, y) = \frac{\Delta u'_k(y)}{h} = f\left(x_k, y, u_k(y), \frac{\Delta u_k(y)}{h}, u'_k(y)\right), \quad x_k \leq x < x_{k+1}. \quad (14)$$

Поэтому можно написать

$$\tilde{u}_{xy}(x, y) = f(x, y, \tilde{u}(x, y), \tilde{u}_x(x, y), \tilde{u}_y(x, y)) + \tilde{\Theta}(x, y), \quad (15)$$

где

$$\tilde{\Theta} = f\left(x_k, y, u_k, \frac{\Delta u_k}{h}, u'_k\right) - f(x, y, \tilde{u}, \tilde{u}_x, \tilde{u}_y). \quad (16)$$

В силу непрерывности f по совокупности ее аргументов и в силу соотношений (11), (12), (13) будет $\tilde{\Theta} \rightarrow 0$ при $h \rightarrow 0$. Интегрируя (15) по x от 0 до x и по y от $g(x)$ до y , получим

$$\begin{aligned} \tilde{u}(x, y) &= \tilde{u}(x, g(x)) + \psi(y) - \psi(g(x)) + \\ &+ \int_{g(x)}^y d\eta \int_0^x [f(\xi, \eta, \tilde{u}(\xi, \eta), \tilde{u}_x(\xi, \eta), \tilde{u}_y(\xi, \eta)) + \tilde{\Theta}(\xi, \eta)] d\xi; \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \tilde{u}_x(x, y) &= \tilde{u}_x(x, g(x)) + \\ &+ \int_{g(x)}^y [f(x, \eta, \tilde{u}(x, \eta), \tilde{u}_x(x, \eta), \tilde{u}_y(x, \eta)) + \tilde{\Theta}(x, \eta)] d\eta; \end{aligned} \quad (18)$$

$$\tilde{u}_y(x, y) = \psi'(y) + \int_0^x [f(\xi, y, \tilde{u}(\xi, y), \tilde{u}_x(\xi, y), \tilde{u}_y(\xi, y)) + \tilde{\Theta}(\xi, y)] d\xi. \quad (19)$$

Теорема 1. Семейства функций $\tilde{u}(x, y)$, $\tilde{u}_x(x, y)$, $\tilde{u}_y(x, y)$, зависящие от параметра h , $0 < h \leq h_0$, являются в области \bar{G}_{xy}^{**} равномерно ограниченными и равномерно сглаживающимися ⁽²⁾ при $h \rightarrow 0$.

Теорема 2. При сформулированных ранее условиях существует такая последовательность $h_\nu \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow 0$, что $\tilde{u}^{(\nu)}(x, y)$, $\tilde{u}_x^{(\nu)}(x, y)$, $\tilde{u}_y^{(\nu)}(x, y)$ равномерно сходятся соответственно к непрерывным функциям $u(x, y)$, $v(x, y)$, $w(x, y)$, причем $u_x(x, y) = v(x, y)$, $u_y(x, y) = w(x, y)$; $u(x, y)$ удовлетворяет уравнению (1) и граничным условиям (2) в области \bar{G}_{xy}^{**} .

2°. Аналогично тому, как это делается в ⁽²⁾ или ⁽³⁾, могут быть доказаны теоремы:

Теорема 3. Если правая часть уравнения (1) непрерывна по совокупности всех своих аргументов и удовлетворяет условию Липшица по последним трем аргументам, то краевая задача (1), (2) в области \bar{G}_{xy}^{**} имеет единственное непрерывно дифференцируемое решение $u(x, y)$, причем $\tilde{u}(x, y)$, $\tilde{u}_x(x, y)$, $\tilde{u}_y(x, y)$ равномерно стремятся соответственно к $u(x, y)$, $u_x(x, y)$, $u_y(x, y)$ при любом способе стремления h к нулю.

Теорема 4. В условиях теоремы 3 решение краевой задачи (1), (2) и его первые производные непрерывно зависят от граничных условий и их первых производных.

3°. Теорема 5. Если f удовлетворяет условию Липшица с константой L_f по всем ее аргументам, φ' , ψ' , g' удовлетворяют условию Липшица соответственно с константами $L_{\varphi'}$, $L_{\psi'}$, $L_{g'}$, то в \bar{G}^{**} имеет место оценка

$$|\tilde{u} - u| + |\tilde{u}_x - u_x| + |\tilde{u}_y - u_y| \leq \varepsilon(h) e^{L^* M(x+y)}, \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon(h) = h \{ & l_{u_x} (1 + M_{g'}) + l_{u_y} (1 + L_{g'}) + M_f M_{g'} + \\ & + M_{\varphi'} + L_{\varphi'} + L_f (1 + l_{u_x} + M_f) (2l_x^* + l_y^* + l_x^* l_y^*) + \\ & + 2M_{g'}^2 e^{l_x^* L_1} + 2M_{g'}^2 [1 + l_{u_y} + (1 + h) M_f] (e^{L_1 l_x^*} - 1) \frac{L_f}{L_1} \}^*. \end{aligned} \quad (21)$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. М. Б у д а к, Вестн. МГУ, № 1 (1956). ² А. Д. Г о р б у н о в, Б. М. Б у д а к, Вестн. МГУ, № 4 (1957). ³ Б. М. Б у д а к, А. Д. Г о р б у н о в, ДАН, 117, № 4 (1957).

* Напоминаем, что L_1 обозначает константу Липшица функции f по аргументам u_x и u_y ; L_f — константу Липшица f по совокупности всех аргументов.

А. ВИНОГРАДОВ, член-корреспондент АН СССР Б. ДЕЛОНЕ и Д. ФУКС

О РАЦИОНАЛЬНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ К ИРРАЦИОННЫМ ЧИСЛАМ С ОГРАНИЧЕННЫМИ НЕПОЛНЫМИ ЧАСТНЫМИ

В известной магистерской диссертации А. А. Маркова (старшего) ⁽¹⁾, если говорить более современным нам языком (см. ⁽²⁾), была довольно далеко решена задача о двумерных предельных решетках Γ для случая, когда исключая область γ есть $|u \cdot v| < 1$ и дополнительное условие то, чтобы только одна точка решетки O лежала бы в γ , в ее центре. Таким решеткам соответствуют марковские предельные классы $\{M\}$ неопределенных двоичных квадратичных форм. Оказалось, что площади λ_M основных параллелограммов таких решеток Γ , которые меньше, чем 3, образуют возрастающую последовательность $\sqrt{5}, \sqrt{8}, \sqrt{\frac{221}{25}}, \dots$, сходящуюся к числу 3. Вопрос о том, каков дальнейший «спектр Маркова», т. е. каково все множество значений λ_M , оставался до сих пор не выясненным.

Основная лемма, из которой исходил Марков, состоит в том, что неполные частные всякого предельного класса $\{M\}$ образуют бесконечный в обе стороны ряд

$$\dots \alpha_{-3} \alpha_{-2} \alpha_{-1} \alpha_0 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \dots \quad (1)$$

ограниченных натуральных чисел, и, обратно, всякий совершенно произвольный бесконечный в обе стороны ряд ограниченных натуральных чисел есть ряд неполных частных некоторого предельного класса $\{M\}$, причем площадь λ_M основного параллелограмма его решетки Γ есть верхняя грань численных значений сумм:

$$(0, a_{n-1} a_{n-2} \dots) + a_n + (0, a_{n+1} a_{n+2} \dots) \quad (2)$$

(где $(0, a_{n+1} a_{n+2} \dots)$ — значок непрерывной дроби), составленных из элементов ряда (1), рассматриваемых для всех n .

С другой стороны, еще со времен Лагранжа известно, что любое иррациональное число θ имеет бесконечно много таких несократимых рациональных приближений p/q , для которых

$$\left| \theta - \frac{p}{q} \right| < \frac{1}{\lambda q^2}, \quad (3)$$

если $\lambda = 1$. Гурвиц ⁽³⁾ показал, что тут можно взять $\lambda = \sqrt{5}$, но что λ уже не может быть заменено числом большим, чем $\sqrt{5}$, годным для любых θ . Пусть $\{\theta\} = \{L\}$ — класс Лагранжа иррациональностей, т. е. множество так называемых эквивалентных друг другу иррациональностей, т. е. таких, которые имеют, начиная с некоторых мест, одинаковое разложение в непрерывную дробь, или, иначе говоря, выражаются друг через друга унимодулярно, целочисленно, дробно-линейно. Все иррациональности разбиваются на такие непересекающиеся классы, причем верхняя грань λ_θ

тех значений λ , для которых неравенство (3) еще имеет бесконечно много решений, имеет определенную конечную величину тогда и только тогда, когда неполные частные разложения θ ограничены, и эта величина одна и та же для всех чисел θ одного и того же класса $\{L\}$, поэтому ее можно обозначать также λ_L .

В работе (3) Гурвиц отмечает, что «исследование чисел λ_L приводит к соображениям, аналогичным тем, которые проводятся в работе (1) Маркова» и высказывает без доказательства следующие два утверждения: 1) для всякого иррационального θ , не эквивалентного $\frac{-1+\sqrt{5}}{2}$, неравенство (3) имеет бесконечно много решений уже при $\lambda = \sqrt{8}$; 2) если $\sqrt{5} < \lambda < 3$, то только для конечного числа классов $\{L\}$ неравенство (3) не имеет бесконечного числа решений. Нам кажется, что вопрос о связи между классами $\{L\}$ и $\{M\}$ оставался до сих пор мало выясненным.

В настоящей заметке мы решаем два вопроса: 1) исследуем эту связь, причем используем для этого одно рассуждение, близкое к уже употребленному Mahler'ом и др. для другой цели; 2) отмечаем, что из теоремы

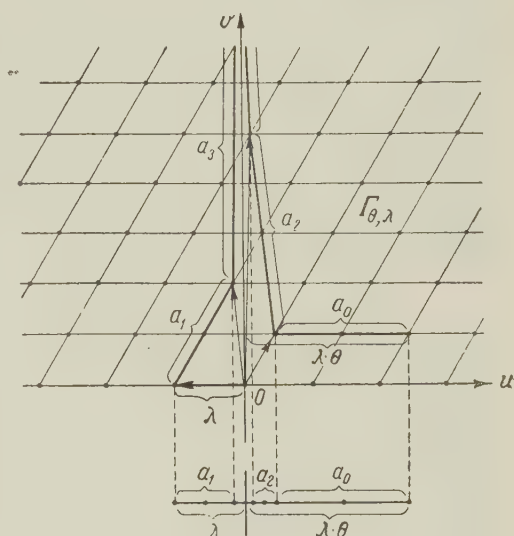


Рис. 1

М. Hall jr (4), о суммах двух непрерывных дробей с неполными частными, не большими 4, непосредственно следует, что спектр Маркова, по крайней мере, начиная с $5 + \sqrt{2} = 6,41\dots$, сплошной, т. е. представляет собой луч. Одна деталь этой части спектра рассмотрена П. Г. Когония (5).

§ 1. О связи между $\{L\}$ и $\{M\}$. Построим полигоны Клейна для разложения θ в непрерывную дробь и затем растянем аффинно полученную решетку Γ_θ с коэффициентом λ_θ от оси v . Тогда получится (рис. 1) решетка $\Gamma_{\theta, \lambda}$, имеющая то свойство, что граница области $|u \cdot v| < 1$ будет первой гипер-

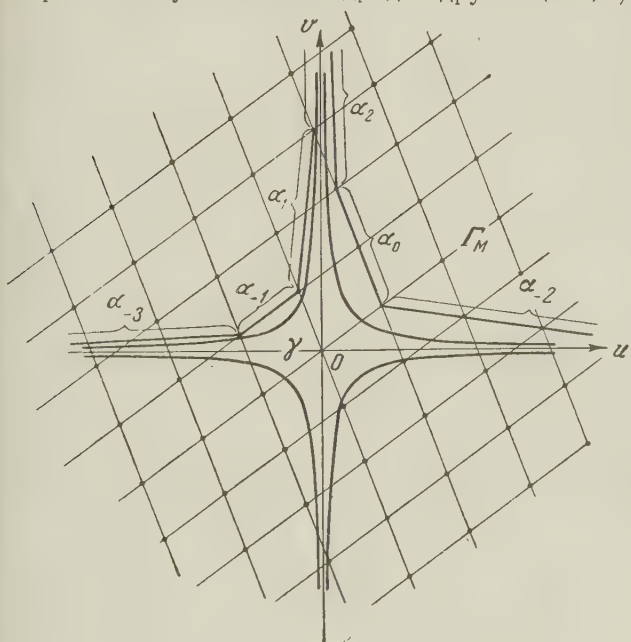


Рис. 2

болой сгущения для точек этой решетки, не лежащих на оси u , причем площадь ее основного параллелограмма равна λ_θ . Пусть Γ_M — предельная решетка Маркова (рис. 2), тогда одна из ее точек лежит в

начале O , никакая другая не лежит в области $|u \cdot v| < 1$, и либо есть точки ее, лежащие на границе этой области, либо есть последовательность ее точек, гиперболически все более и более близких к этой границе. В первом случае решетку Γ_M мы будем называть достижимой, а во втором недостижимой. Наша цель — найти связь между рис. 1 и рис. 2. Разыскание этой связи основано на следующем рассуждении: предложенном для этой цели одним из авторов настоящей заметки (А. Виноградовым).

В силу выбора λ_θ имеется последовательность точек $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta}$, гиперболически приближающаяся к границе γ , причем ее можно выбрать среди подходящих точек. Пусть A, A_1, A_2 — такие точки, а E, E_1, E_2, \dots — те приведенные реперы, первыми концами которых будут эти точки. Рассмотрим последовательность тех эквиваффинных преобразований плоскости, при которых E_1 преобразуется в E, E_2 преобразуется в E и т. д. При этих преобразованиях: 1) решетка $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta}$ каждый раз переходит в себя, так как все приведенные реперы основные; 2) точки A_1, A_2, \dots каждый раз переходят в точку A ; 3) начало O остается на месте, пара асимптот u, v преобразуется в некоторые пары $u_1 v_1, u_2 v_2, \dots$, а область γ — в некоторые области $\gamma_1, \gamma_2, \dots$, причем γ_n есть совокупность точек, площади координатных параллелограммов которых по отношению к осям $u_n v_n$ меньше 1. Среди последовательности пар $u_n v_n$ можно всегда выбрать подпоследовательность $u^{(1)} v^{(1)}, u^{(2)} v^{(2)}, \dots$, сходящуюся к некоторой предельной паре прямых $u^* v^*$, которые, как легко видеть, в силу ограниченности неполных частных будут различны (может быть, это можно сделать разными способами, тогда выберем одну из них) и пусть γ^* есть соответствующая $u^* v^*$ предельная область γ . Соответствующие выбранной подпоследовательности реперы обозначим $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots$ а их первые концы $A^{(1)}, A^{(2)}, \dots$.

Теорема 1. *Решетка $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta}$ относительно области γ^* есть некоторая достижимая марковская решетка.*

Пусть $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta} (1 + \varepsilon)$ — решетка, получаемая из $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta}$ аффинным растяжением от оси v с коэффициентом $1 + \varepsilon$, где ε — фиксированное положительное число. $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta} (1 + \varepsilon)$ имеет в γ уже лишь конечное число точек не лежащих на оси u , а на оси v нет ее точек, отличных от точки O , так как θ иррационально. Поэтому есть полоска $|u| < \delta$ такая, что в ее пересечении с γ нет точек $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta} (1 + \varepsilon)$, кроме точки O . При рассмотренных преобразованиях вторая ось все время сокращается, а так как преобразования эквиваффинны, то первая растягивается, поэтому рассматриваемая полоска бесконечно расширяется от второй оси. Поэтому в $\gamma^{(n)}$ с большим n все точки $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta} (1 + \varepsilon)$ будут лежать достаточно далеко от начала O вдоль оси $u^{(n)}$. Никакая точка M из $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta} (1 + \varepsilon)$, кроме точки O , не лежит в γ^* , так как иначе она лежала бы во всех $\gamma^{(n)}$ с достаточно большими n , что невозможно, так как для больших n образ полоски $|u| < \delta$ будет перекрывать эту точку M . Но нет и точек $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta}$ отличных от O , лежащих в γ^* , так как, если бы такая точка была, то при достаточно малом ε и соответственная точка $\Gamma_{\theta, \lambda_\theta} (1 + \varepsilon)$ тоже лежала бы в γ^* . С другой стороны, точка A , в силу сходимости точек $A^{(1)}, A^{(2)}, \dots$ к границе γ , лежит на границе γ^* . А так как все рассмотренные преобразования эквиваффинны, $\lambda_L = \lambda_M$.

Мы будем говорить, что класс Лагранжа $\{\theta\} = \{L\}$ опирается на так найденный марковский класс $\{M\}$.

Из этого доказательства получаются такие следствия:

ставки», которые могут быть довольно произвольны. В силу произвольности этих вставок на один и тот же достижимый класс $\{M\}$, вообще говоря, опирается континуум классов $\{L\}$. При этом всякий раз $\lambda_L = \lambda_M$. II. Если $\lambda < 3$, то ряд (1) периодичен (Марков) и из его свойств введенных Марковым) выходит, что вставки таковы, что классы $\{L\}$ и $\{M\}$ связаны взаимно-однозначно, а именно: $\theta = a_0, a_1 a_2 \dots a_k (-)(-)(-)\dots$, $(-)$ — периоды ряда (1), соответствующего классу $\{M\}$.

§ 2. Теорема 2. Множество чисел $\lambda_L = \lambda_M$, по крайней мере начиная с $\lambda = 5 + \sqrt{2}$, есть луч.

По теореме Hall jr. суммы двух непрерывных дробей $(0, a_1 a_2 \dots) + (0, b_1 b_2 \dots)$, где a_i и b_j — любые натуральные числа ≤ 4 , пробегает все отрезка от $2 \cdot (0, 4141\dots) = \sqrt{2} - 1$ до $2 \cdot (0, 1414\dots) = 4\sqrt{2} - 4$. Отрезок этот имеет длину $d = 3\sqrt{2} - 3 > 1$. Если взять ряд (1) в виде

$$\dots b_3 b_2 b_1 \alpha_0 a_1 a_2 a_3 \dots,$$

то $\alpha_0 \geq 6$, то его сумма (2) при $n = 0$ больше, чем α_0 , а при $n \neq 0$ больше, чем α_0 , т. е. верхняя ее грань достигается при $n = 0$, причем она равна $\alpha_0 + (0, a_1 a_2 \dots) + (0, b_1 b_2 \dots)$. Таким образом, начиная с $6 + \sqrt{2} - 1 = 5 + \sqrt{2}$, получается отрезок длины d сплошного спектра; начиная с $6 + \sqrt{2}$, следующий такой же отрезок длины d , и т. д. Эти отрезки перекрывают луч, идущий вправо и начинающийся с $5 + \sqrt{2}$. Нахождение наименьшего $\bar{\lambda}$, начиная с которого спектр Маркова образует луч, и исследование куска спектра Маркова между $\lambda = 3$ и $\bar{\lambda}$ мы дадим в следующей заметке.

Поступило
7 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Марков, О бинарных квадратичных формах положительного определителя, магистерская диссертация, СПб, 1880. ² Б. Н. Делоне, Изв. АН СССР, сер. матем., 6, 505 (1947). ³ A. Hurwitz, Math. Ann., 39 (1891). ⁴ M. Hall jr., Ann. Math., 48, № 4 (1947). ⁵ П. Г. Когония, ДАН, 118, № 4 (1958).

А. А. ГОВОРУХИНА

ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТИПА СВЕРТКИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 29 VIII 1957)

В работе рассматриваются интегро-дифференциальные уравнения

$$\sum_{m=0}^n \left[\lambda_m f^{(m)}(x) + \frac{1}{V 2\pi} \int_0^\infty k_{1m}(x-t) f^{(m)}(t) dt + \right. \\ \left. + \frac{1}{V 2\pi} \int_{-\infty}^0 k_{2m}(x-t) f^{(m)}(t) dt \right] = g(x) \quad (A)$$

и парные уравнения

$$\sum_{m=0}^n \left[\lambda_m f^{(m)}(x) + \frac{1}{V 2\pi} \int_{-\infty}^\infty k_{1m}(x-t) f^{(m)}(t) dt \right] = g_1(x), \quad x > 0; \quad (B)$$

$$\sum_{m=0}^n \left[\mu_m f^{(m)}(x) + \frac{1}{V 2\pi} \int_{-\infty}^\infty k_{2m}(x-t) f^{(m)}(t) dt \right] = g_2(x), \quad x < 0.$$

Ядра и свободный член взяты из классов*

$$k_{im+}(x) e^{-yx} \in L(-\infty, \infty) \quad \text{при } y \geq a_{im}, \quad i = 1, 2; \quad (1)$$

$$k_{im-}(x) e^{-yx} \in L(-\infty, \infty) \quad \text{при } y \leq b_{im},$$

$$g_+(x) e^{-yx} \in L^p(-\infty, \infty) \quad y \geq a, \quad (2)$$

$$g_-(x) e^{-yx} \in L^p(-\infty, \infty) \quad \text{при } y \leq b.$$

Решение отыскивается в классе

$$f_+^{(m)}(x) e^{-yx} \in L^p(-\infty, \infty) \quad \text{при } y \geq \alpha, \\ f_-^{(m)}(x) e^{-yx} \in L^p(-\infty, \infty) \quad \text{при } y \leq \beta \quad (3)$$

для всех m и $1 < p \leq 2$.

Такие классы будем обозначать символами

$$f_+(x) \in \{\alpha, \infty\}_p; \quad f_-(x) \in \{-\infty, \beta\}_p \quad \text{или} \quad f(x) \in \{\alpha, \beta\}_p.$$

Простейшие интегро-дифференциальные уравнения рассматриваемого типа решались впервые И. М. Рапопортом⁽¹⁾.

Используя теорию преобразований Фурье и исследования Ф. Д. Гахова

* Функции, тождественно равные нулю при $x < 0$ или $x > 0$, условимся отмечать соответственно значками $+$ или $-$;

$$f_+(x) \equiv 0 \quad \text{при } x < 0; \quad f_-(x) \equiv 0 \quad \text{при } x > 0.$$

Ю. Н. Черского^(2,3) в области интегральных уравнений типа свертки, мы получили следующие результаты.

Уравнения (А)

Теорема 1. Если $k_{im}(x) \in L(-\infty, \infty)$, $i = 1, 2$, $g(x) \in L^p(-\infty, \infty)$ решение отыскивается в классе $f^{(m)}(x) \in L^p(-\infty, \infty)$, $m = 0, 1, \dots, n$, то уравнение (А) эквивалентно краевой задаче Римана

$$\Phi_n^+(x) = A(x) \Phi_n^-(x) + B(x), \quad -\infty < x < \infty, \quad (4)$$

дополнительными условиями

$$\left. \frac{d^m \Phi_n^\pm(z)}{dz^m} \right|_{z=0} + \frac{m! (-i)^m}{V 2\pi} f^{(n-m-1)}(0) = 0, \quad m = 0, 1, \dots, n-1, \quad (5)$$

где $A(x)$, $B(x)$ — функции, определенным образом выражающиеся через $k_{im}(x)$, $G(x)$ — преобразования Фурье ядер и правой части уравнения (А); $\Phi_n^\pm(z)$ — преобразования Фурье функций $f_\pm^{(n)}(x)$; $\Phi_n^+(z)$, $\Phi_n^-(z)$ — функции, аналитические, соответственно, в верхней и нижней полуплоскостях.

Теорема 2. При предположениях (1), (2), (3) максимально широкий допустимый класс для правой части

$$g_+(x) \in \{\max [\max_{m=0,1,\dots,n} (a_{1m}, \min_{k=0,1,\dots,n} b_{1k}), \max_{k=0,1,\dots,n} b_{2k}], \infty\}_p, \quad (6)$$

$$g_-(x) \in \{-\infty, \min [\min_{m=0,1,\dots,n} (b_{2m}, \max_{k=0,1,\dots,n} a_{2k}), \min_{k=0,1,\dots,n} b_{1k}]\}_p,$$

максимально широкий класс функций, допустимых в качестве решения уравнения (А):

$$f^{(m)}(x) \in \{\min_{m=0,1,\dots,n} b_{1m}, \max_{k=0,1,\dots,n} a_{2k}\}_p, \quad m = 0, 1, \dots, n. \quad (7)$$

Замечание. Числа a_{1k} и b_{2k} , $k = 0, 1, \dots, n$, не оказывают никакого влияния на выбор класса решений.

Определение 1. Если интегро-дифференциальное уравнение (А) можно представить в виде суммы слагаемых $\varphi_i(x)$ таких, что $\varphi_i(x) \in \{\gamma_i, \delta_i\}_p$, где $[\gamma_i, \delta_i]$ — попарно непересекающиеся сегменты, то число таких слагаемых назовем рангом уравнения.

Теорема 3. Ранг уравнения (А) не выше 4.

В зависимости от выбора соотношений между числами a_{ik} , b_{jm} , $i = 1, 2$, $j = 1, 2$, m и $k = 0, 1, \dots, n$, меняется ранг уравнения, и после преобразования Фурье получаются различные краевые задачи. Числа a_{ik} , b_{jm} могут располагаться $(4n+4)!$ способами. Поэтому теоретически мыслимо любое же число различных краевых задач. Все задачи можно подразделить на два существенно различных типа.

Определение 2. Интегро-дифференциальные уравнения, сводящиеся к решению только краевых задач Римана, назовем уравнениями типа краевых задач Римана. Исследование показывает, что эта группа уравнений характеризуется условиями

$$b_1 = \min_{m=0,1,\dots,n} b_{1m} \geq \max_{k=0,\dots,n} a_{2k} = a_2. \quad (8)$$

Определение 3. Интегро-дифференциальные уравнения, сводящиеся к «площадным задачам»⁽⁴⁾, назовем уравнениями площадного типа. Для них определяющим неравенством является

$$b_1 < a_2. \quad (9)$$

Теорема 4. Если $K_{1\pm}^+(z)$ для всех m и $G^+(z)$ аналитически продолжимы с допустимыми полюсами в конечном числе точек до прямой

$x + ib_1$, а $K_{2m}^-(z)$ для всех m и $G^-(z)$ аналитически продолжимы с допустимыми полюсами в конечном числе точек до прямой $x + ia_2$, причем функции

$$\frac{1}{V 2\pi} \sum_{m=0}^{n-1} (-iz)^{m-n} K_{1m}^-(z) \sum_{q=0}^{n-m-1} (-iz)^{qf^{(n-q-1)}}(0) - G^+(z) = P_1(z), \quad (16)$$

$$\frac{1}{V 2\pi} \sum_{m=0}^{n-1} (-iz)^{m-n} K_{2m}^-(z) \sum_{q=0}^{n-m-1} (-iz)^{qf^{(n-q-1)}}(0) + G^-(z) = P_2(z) \quad (17)$$

имеют в продолженной полосе полюсы только там, где их имеют соответственно функции

$$K_1^+(z) = \sum_{m=0}^n (-iz)^{m-n} K_{1m}^+(z), \quad (18)$$

$$K_2^-(z) = \sum_{m=0}^n (-iz)^{m-n} K_{2m}^-(z), \quad (19)$$

и не более высоких порядков, то уравнение (А) типа краевой задачи Римана эквивалентно* самой краевой задаче Римана на контуре, состоящем из двух параллельных прямых $x + ia_2$ и $x + ib_1$:

$$\psi^+(\zeta) = A(\zeta)\psi^-(\zeta) + B(\zeta), \quad \zeta \in \gamma, \quad (14)$$

где

$$\psi(z) = \begin{cases} \Phi_n^+(z) & \text{при } \operatorname{Im} z > b_1; \\ \Omega(z) & \text{при } a_2 < \operatorname{Im} z < b_1, \\ \Phi_n^-(z) & \text{при } \operatorname{Im} z < a_2; \end{cases} \quad (15)$$

$\Omega(z)$ — некоторая вспомогательная функция, аналитическая в полосе $a_2 < \operatorname{Im} z < b_1$; $A(z)$, $B(z)$ — функции, определенным образом выражающиеся через $K_{1m}(z)$, $K_{2m}(z)$, $G(z)$, и решение должно удовлетворять дополнительным условиям:

$$1) \left. \frac{d^j \Phi_n^+(z)}{dz^j} \right|_{z=z_k} = - \left. \frac{d^j}{dz^j} \left[\frac{P_1(z)}{K_1^+(z)} \right] \right|_{z=z_k}; \quad \left. \frac{d^l \Phi_n^-(z)}{dz^l} \right|_{z=z_l} = - \left. \frac{d^l}{dz^l} \left[\frac{P_2(z)}{K_2^-(z)} \right] \right|_{z=z_l};$$

$$j = 0, 1, \dots, \nu_k - 1; \quad l = 0, 1, \dots, \nu_l - 1, \quad (16)$$

z_k — полюс $K_1^+(z)$ кратности ν_k ; z_l — полюс $K_2^-(z)$ кратности ν_l ;

$$2) \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi_m^\pm(x + iy)|^{p'} dx, \quad m = 0, 1, \dots, n \quad \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1 \right) \quad (17)$$

равномерно ограничены для $y \geq b_1$ ($y \leq a_2$);

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Omega(x + iy)|^{p'} dx$$

равномерно ограничен для $a_2 < y \leq b_1$.

Следствие. При предположениях теоремы 4 уравнения (А) типа краевых задач Римана решаются в замкнутой форме.

Замечание 1. Условия (16) и (17) обеспечивают представимость $\Phi_m^\pm(z)$ и $\Omega(z)$ в виде интегралов Фурье.

* Имеется в виду эквивалентность в обычном смысле.

Замечание 2. В некоторых случаях условия теоремы выполняются автоматически. Например, при $a_1 \leq b_1$ и $b_2 \geq a_2$ $G^+(z)$, $K_{1m}^+(z)$ — аналитические функции вплоть до прямой $x + ib_1$, а $G^-(z)$ и $K_{2m}^-(z)$ — аналитические функции вплоть до прямой $x + ia_2$.

Теорема 5. Если $K_{1m}^+(z)$, $K_{2m}^+(z)$ и $G^+(z)$ аналитически продолжимы с полюсами до прямой $x + ib_1$, а $K_{1m}^-(z)$, $K_{2m}^-(z)$ и $G^-(z)$ аналитически продолжимы с полюсами до прямой $x + ia_2$, причем функции

$$P_1(z); \quad P_1(z) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{m=0}^{n-1} (-iz)^{m-n} [\lambda_m - K_{2m}^+(z)] \sum_{q=0}^{n-m-1} (-iz)^q f^{(n-q-1)}(0);$$

$$P_2(z); \quad P_2(z) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{m=0}^{n-1} (-iz)^{m-n} [\lambda_m - K_{1m}^-(z)] \sum_{q=0}^{n-m-1} (-iz)^q f^{(n-q-1)}(0)$$

имеют в продолженных полосах полосы только там, где они есть соответственно, у функций

$$K_1^+(z); \quad \sum_{m=0}^n (-iz)^{m-n} [\lambda_m + K_{2m}^+(z)];$$

$$\sum_{m=0}^n (-iz)^{m-n} [\lambda_m - K_{2m}^-(z)]; \quad K_2^-(z)$$

и не более высоких порядков, то уравнение (А) «площадного» типа эквивалентно (см. примечание к теореме 4) краевой задаче Римана на контуре γ , состоящем из двух параллельных прямых $x + ib_1$ и $x + ia_2$:

$$\psi^+(\zeta) = A(\zeta) \psi^-(\zeta) + B(\zeta), \quad \zeta \in \gamma,$$

с дополнительными условиями (15), (16), (17) и условиями, обеспечивающими аналитичность функций $\Phi_n^\pm(z)$ в полосе $b_1 < \text{Im } z < a_2$ (общий вид которых записать было бы сложно).

Следствие. При предположениях теоремы 5 уравнения (А) «площадного» типа решаются в конечном виде.

Аналогичные теоремы имеют место для уравнений (Б).

В заключение приношу искреннюю благодарность проф. Ф. Д. Гахову за ценные указания, сделанные мне при выполнении настоящей работы.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
27 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Рапопорт, Сборн. тр. Инст. матем. АН УССР, № 12, 102 (1949). ² Ю. И. Черский, Интегральные уравнения типа свертки, Диссертация, Тбилиси, 1956.
³ Ф. Д. Гахов, Ю. И. Черский, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, 33 (1956). ⁴ Ф. Д. Гахов, Ю. И. Черский, Уч. зап. Казанск. гос. унив., 114, кн. 8 (1954).

С. И. ЗУХОВИЦКИЙ и Г. И. ЭСКИН

О ЧЕБЫШЕВСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ В ГИЛЬБЕРТОВОМ КОЛЬЦЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 6 IX 1957)

1. Пусть $\varphi(q)$ — непрерывная на компакте Q функция со значениями в произвольном гильбертовом кольце H (см., например, (1)). Задача чебышевского приближения функции $f(q)$, непрерывной на Q со значениями в H , при помощи функции $a\varphi(q)$, где $a \in H$, заключается в отыскании такого $a^{(0)} \in H$, чтобы функция $a^{(0)}\varphi(q)$ наименее уклонялась на Q от $f(q)$, т. е. чтобы

$$\max_{q \in Q} \|a^{(0)}\varphi(q) - f(q)\| = \inf_{a \in H} \max_{q \in Q} \|a\varphi(q) - f(q)\|.$$

Случай конечномерного кольца рассмотрен в (2).

В частности, если H — кольцо всех комплексных матриц $a = \{a_{\alpha\beta}\}$, для которых $\sum_{\alpha,\beta} |a_{\alpha\beta}|^2 < \infty$ и $\|a\|^2 = \sum_{\alpha,\beta} |a_{\alpha\beta}|^2$, предыдущая задача является задачей чебышевского приближения непрерывной на Q матрицы-функции $f(q) = \{f_{\alpha\beta}(q)\}$ при помощи произведения матриц $a\varphi(q) = \{a_{\alpha\beta}\} \cdot \{\varphi_{\alpha\beta}(q)\}$, где $\varphi(q) = \{\varphi_{\alpha\beta}(q)\}$ — фиксированная непрерывная на Q матрица-функция, $a = \{a_{\alpha\beta}\}$ — произвольная числовая матрица из H .

Классическая задача чебышевского приближения непрерывной на Q числовой функции $f_0(q)$ при помощи полинома $\sum_{k=1}^n \xi_k \varphi_k(q)$, где $\varphi_1(q), \dots, \varphi_n(q)$ — фиксированные непрерывные на Q числовые функции, охватывается предыдущей задачей, когда матрицей $\varphi(q)$ служит матрица вида

$$\varphi(q) = \begin{pmatrix} \varphi_1(q) & 0 & \dots & 0 \\ \varphi_2(q) & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(q) & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

а матрицей $f(q)$ — матрица вида

$$f(q) = \begin{pmatrix} f_0(q) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

так как

$$\inf_{a \in H} \max_{q \in Q} \|a\varphi(q) - f(q)\| = \inf_{\xi_k} \max_{q \in Q} \left\| \sum_{k=1}^n \xi_k \varphi_k(q) - f(q) \right\|.$$

Заметим, что infimum в левой части достигается на матрице, у которой все строки, начиная со второй, нулевые.

Задача чебышевского приближения в произвольном гильбертовом кольце H , в свою очередь, является частным случаем следующей общей задачи, рассмотренной в ^(3,4).

Дана оператор-функция $F(q)$, являющаяся при каждом $q \in Q$ линейным оператором, действующим в гильбертовом пространстве H , причем при каждом фиксированном $x \in H$ функция $F(q)x$ непрерывна на Q . Отыскивается вектор $x_0 \in H$ такой, чтобы

$$\max_{q \in Q} \|F(q)x_0 - f(q)\| = \inf_{x \in H} \max_{q \in Q} \|F(q)x - f(q)\|.$$

В рассматриваемом случае $F(q)$ при каждом $q \in Q$ является оператором умножения справа на $\varphi(q)$: $F(q)a = a\varphi(q)$.

2. Как следует из ⁽³⁾ (см. ⁽⁴⁾), для того, чтобы для каждой непрерывной на Q со значениями в H функции $f(q)$ существовала наименее уклоняющаяся функция, необходимо и достаточно выполнение условия

$$\max_{q \in Q} \|a\varphi(q)\| \geq m \|a\| \text{ для всех } a \in S, \quad (a)$$

где S — ортогональное дополнение в H к подпространству T векторов a , для которых $a\varphi(q) \equiv \theta$ на θ , а m — положительная постоянная.

Очевидно, T — замкнутый левый идеал в H , а S , как ортогональное дополнение к T , также является замкнутым левым идеалом.

Выберем в S и T по некоторой максимальной системе взаимно ортогональных неприводимых эрмитовых идемпотентов. Объединение этих двух систем даст максимальную систему взаимно ортогональных неприводимых эрмитовых идемпотентов $\{p_\alpha\}$ для всего H . Обозначим через α' индексы тех идемпотентов из системы $\{p_\alpha\}$, которые содержатся в S . Тогда, очевидно, $\varphi(q) = \sum_{\alpha'} p_{\alpha'} \varphi(q)$. Ортогональная сумма $\sum_{\alpha'} \oplus p_{\alpha'} H$ является наименьшим замкнутым правым идеалом, содержащим все значения $\varphi(q)$, когда q пробегает компакт Q .

В следующей теореме устанавливается структура, которую должна иметь функция $\varphi(q)$, чтобы для нее выполнялось предыдущее условие существования (а).

Теорема 1. Для того чтобы для каждой непрерывной на Q со значениями в H функции $f(q)$ существовала наименее уклоняющаяся от нее функция $a^{(0)}\varphi(q)$, необходимо и достаточно, чтобы наименьший замкнутый правый идеал, содержащий множество всех значений функции $\varphi(q)$, был ортогональной суммой лишь конечного числа некоторых минимальных правых идеалов $p_1 H, \dots, p_k H$ кольца H :

$$\varphi(q) \in p_1 H \oplus \dots \oplus p_k H \text{ для всех } q \in Q,$$

или, что то же:

$$S = H \ominus T = H p_1 \oplus \dots \oplus H p_k,$$

где p_1, \dots, p_k — неприводимые эрмитовы идемпотенты.

3. Следующая теорема дает необходимое и достаточное условие единственности функции наименьшего уклонения. Следует лишь заметить, что, так как $a\varphi(q) \equiv \theta$, когда $a \in T$, то вопрос о единственности функции наименьшего уклонения сводится к вопросу о единственности вектора $a^{(0)} \in S$, для которого $a^{(0)}\varphi(q)$ — функция наименьшего уклонения.

Теорема 2. Пусть функция $\varphi(q)$ удовлетворяет условию теоремы существования 1. Тогда для того, чтобы для каждой непрерывной на Q со значениями в H функции $f(q)$ существовала единственная наименее уклоняющаяся от нее функция, необходимо и достаточно, чтобы при любом $a \in S$, $a \neq \theta$ уравнение $a\varphi(q) = \theta$ не имело корней на Q .

Замечание. Характеристическое свойство наименее уклоняющейся от $f(q)$ функции $a^{(0)}\varphi(q)$, как легко видеть ⁽³⁾, заключается в том, что для любого $b \in H$ должно выполняться неравенство

$$\min_{q \in M(a^{(0)}, f)} \operatorname{Re}(a^{(0)}\varphi(q) - f(q), b\varphi(p)) \leq 0,$$

где $M(a^{(0)}, f)$ — множество тех точек из Q , на которых достигается $\max_{q \in Q} \|a^{(0)}\varphi(q) - f(q)\|$.

4. Проиллюстрируем предыдущие две теоремы на примере, когда H — простое гильбертово кольцо.

Теорема 1 утверждает в этом случае, что в произвольном ортогональном базисе $\{p_{\alpha\beta}\}$, построенном по указанной выше максимальной системе идемпотентов $\{p_{\alpha}\}$, функция $\varphi(q)$, удовлетворяющая условию (а), должна иметь вид

$$\varphi(q) = \sum_{\beta} (\varphi_{1\beta}(q) p_{1\beta} + \dots + \varphi_{k\beta}(q) p_{k\beta}),$$

где $\varphi_{1\beta}(q), \dots, \varphi_{k\beta}(q)$ — числовые непрерывные функции на Q , а каждый вектор $a \in S$ имеет вид

$$a = \sum_{\alpha} (a_{\alpha 1} p_{\alpha 1} + \dots + a_{\alpha k} p_{\alpha k}).$$

В силу изоморфизма H кольцу всех комплексных матриц $a = \{a_{\alpha\beta}\}$ для которых $\sum_{\alpha, \beta} |a_{\alpha\beta}|^2 < \infty$, функции $\varphi(q)$ соответствует матрица, у которой лишь первые k строк не нулевые, а элементу $a \in S$ — матрица, у которой отличные от нуля элементы могут находиться лишь в первых k столбцах.

Теорема же 2 утверждает, что для единственности функции наименьшего уклонения (для каждой приближаемой непрерывной на Q со значениями в H функции) необходимо и достаточно, чтобы при любом $q \in Q$ ранг матрицы, соответствующей функции $\varphi(q)$, равнялся k .

Луцкий педагогический институт
им. Леси Украинки

Поступило
5 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Н а й м а р к, Нормированные кольца, М., 1956. ² С. И. З у х о в и ц к и й, М. Г. К р е й н, Усп. матем. наук, 5, в. 1 (35), 217 (1950). ³ С. И. З у х о в и ц к и й, Матем. сборн., 37 (79), в. 1, 3 (1955). ⁴ С. И. З у х о в и ц к и й, Г. И. Э с к и н, ДАН, 116, № 5 (1957).

В. С. МИРЕР

О ЗАДАЧЕ КОШИ ДЛЯ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С АНАЛИТИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 21 VIII 1957)

В настоящей заметке рассматривается вопрос о сходимости простейшей разностной схемы, аппроксимирующей систему уравнений

$$\frac{\partial U_\alpha}{\partial t} = \sum_{\beta=1}^N F_{\alpha\beta}(t, x) \frac{\partial U_\beta}{\partial x} + B_\alpha(t, x) \quad (\alpha = 1, \dots, N), \quad (1)$$

где функции $F_{\alpha\beta}$, B_α аналитичны в некоторой замкнутой области G плоскости (t, x) . Начальные условия

$$U_\alpha(t_0, x) = \varphi_\alpha(x) \quad (\alpha = 1, \dots, N) \quad (2)$$

заданы на отрезке $G_0 \subset G$ прямой $t = t_0$, причем $\varphi_\alpha(x)$ аналитичны на этом отрезке. Из полученных результатов вытекают две теоремы*, первая из которых касается применения метода последовательных приближений для решения поставленной задачи, вторая устанавливает (в известном смысле) ее корректность. Эти теоремы, таким образом, получают элементарные доказательства.

1. Рассмотрим однородную систему (3), получающуюся из (1) при $B_\alpha \equiv 0$. Запишем (3) и (2) в матричном виде:

$$U'_t = F(t, x) \cdot U'_x; \quad (3a)$$

$$U(t_0, x) = \varphi(x), \quad (2a)$$

где $U = (U_\alpha(t, x))$; $F(t, x) = (F_{\alpha\beta}(t, x))$; $\varphi(x) = (\varphi_\alpha(x))$.

Пусть \tilde{G} — замкнутая область в пространстве двух комплексных переменных (\tilde{t}, \tilde{x}) , в которой все коэффициенты $F_{\alpha\beta}(\tilde{t}, \tilde{x})$ аналитичны; \tilde{G}_0 — пересечение \tilde{G} с плоскостью $\tilde{t} = t_0$. Область \tilde{G} ограничим так, чтобы все $\varphi_\alpha(\tilde{x})$ были аналитичны в \tilde{G}_0 . Выберем строго внутри \tilde{G} такую замкнутую область \tilde{D} , прилегающую к плоскости $\tilde{t} = t_0$, чтобы отрезок прямой, соединяющей произвольную точку $(\tilde{t}, \tilde{x}) \in \tilde{D}$ с точкой (t_0, \tilde{x}) , весь лежал в области \tilde{D} ; пусть \tilde{D}_0 — пересечение \tilde{D} с плоскостью $\tilde{t} = t_0$, D — пересечение \tilde{D} с плоскостью (t, x) , D_0 — пересечение D с прямой $t = t_0$. Зададимся достаточно малым $\sigma > 0$, возьмем произвольную точку $(t, x) \in D$ и построим сетку с узлами (t_i, x_j) ($i = 0, 1, \dots, n$; $t_n = t, x_0 = x, x_n = x + \sigma$) и с постоянными шагами $t_{i+1} - t_i = h, x_{j+1} - x_j = \sigma/n = \varepsilon$.

* Эти теоремы доказаны в (1) методом, основанным на применении полупорядоченных пространств Л. В. Канторовича.

Рассмотрим систему уравнений

$$\begin{aligned} S_{0j}^{(n)} &= \varphi(x_j); \\ \frac{S_{i+1,j}^{(n)} - S_{ij}^{(n)}}{h} &= F(t_i, x_j) \frac{S_{i,j+1}^{(n)} - S_{ij}^{(n)}}{\varepsilon} \end{aligned} \quad (4)$$

$$(i = 0, 1, \dots, n-1; \quad j = 0, 1, \dots, n-i-1),$$

аппроксимирующую уравнение (3а) и начальное условие (2а).

Теорема 1. Последовательность точных решений систем конечно-разностных уравнений (4) при $n \rightarrow \infty$ равномерно сходится в некоторой области Q , прилегающей к отрезку D_0 , к решению задачи (3а), (2а); получаемое решение аналитично в этой области и выражается в виде ряда

$$U(t, x) = \varphi(x) + \sum_{m=1}^{\infty} \iint_{t_0 \leq t^{(1)} \leq \dots \leq t^{(m)} \leq t} F(t^{(m)}, x) \frac{d}{dx} \dots F(t^{(1)}, x) \frac{d\varphi(x)}{dx} dt^{(m)} \dots dt^{(1)}, \quad (5)$$

равномерно сходящегося в области Q .

Привожу основные моменты доказательства. Решение системы (4) при $i = n, j = 0$ можно представить в виде

$$S^{(n)}(t, x) = S_{n0}^{(n)} = \varphi(x) + \sum_{m=1}^{\infty} \Phi_{nm}(t, x), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_{nm}(t, x) &= \sum_{0 \leq q_1 < \dots < q_m \leq n-1} F\left(t_0 + \frac{t-t_0}{n} q_m, x\right) \frac{\Delta}{\varepsilon} \dots \\ &\dots F\left(t_0 + \frac{t-t_0}{n} q_1, x\right) \frac{\Delta}{\varepsilon} \varphi(x) \left(\frac{t-t_0}{n}\right)^m \quad \text{при } m = 1, \dots, n; \\ \Phi_{nm}(t, x) &\equiv 0 \quad \text{при } m = n+1, n+2, \dots \end{aligned}$$

Здесь Δ — оператор взятия разности по x : $\Delta f_{ij} = f_{i,j+1} - f_{ij}$, его действие распространяется на все величины, стоящие справа от него; q_i принимают целочисленные значения в указанных пределах.

Положим

$$\begin{aligned} a &= \max_{\alpha=1, \dots, N} \max_{\tilde{G}_\alpha} |\varphi_\alpha(\tilde{x})|; \quad A = \max_{\alpha, \beta=1, \dots, N} \max_{\tilde{G}} |F_{\alpha\beta}(\tilde{t}, x)|; \\ \|S^{(n)}(\tilde{t}, \tilde{x})\| &= \max_{\alpha=1, \dots, N} \max_{\tilde{D}} |S_\alpha^{(n)}(\tilde{t}, \tilde{x})|. \end{aligned}$$

Используя формулу конечных приращений и оценивая производные с помощью неравенств Коши для коэффициентов степенного ряда, легко доказать, что все ряды (6) обладают общей мажорантой

$$a \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{2ANL}{R} \right)^m, \quad (7)$$

где $L = |\tilde{t} - t_0|$; $R > 0$ — константа, зависящая от выбора области \tilde{D} внутри \tilde{G} . Мажоранта (7) сходится в области \tilde{Q} , выделяемой из \tilde{D} неравенством

$$|\tilde{t} - t_0| \leq L' < \frac{R}{2AN} \quad (8)$$

(область \tilde{Q} прилегает к \tilde{D}_0).

После этого без труда доказывается, что последовательность $S^{(n)}(\tilde{t}, \tilde{x})$ равномерно сходится в замкнутой области \tilde{Q} к выражению, стоящему в правой части (5); так как все $S^{(n)}$ аналитичны в замкнутой области

то, по теореме Вейерштрасса, отсюда следует аналитичность их предела $S(t, \tilde{x})$ и возможность почленного дифференцирования (5), в результате которого и устанавливается, что $S(t, x)$ является в области Q решением задачи (3а), (2а) (Q обозначено пересечение \tilde{Q} с плоскостью (t, x)).

В случае уравнений с постоянными коэффициентами разложение (5) превращается в обычный степенной ряд по $(t - t_0)$.

Замечание. Как известно, во всех случаях, когда задача Коши поставлена некорректно, попытки ее численного решения методом сеток не приводят ни к каким результатам. Из доказанного очевидно, что поучающаяся расходимость объясняется действием ошибок округления (по крайней мере, при условии выполнения ограничений, наложенных здесь на уравнения и начальные условия, и для рассматриваемой разностной схемы).

2. Легко видеть, что применение для решения поставленной задачи метода последовательных приближений по схеме

$$\begin{aligned} U^{(0)}(t, x) &= \varphi(x); \\ U^{(n+1)}(t, x) &= \varphi(x) + \int_{t_0}^t F(\tau, x) U_x^{(n)}(\tau, x) d\tau \quad (n = 0, 1, \dots) \end{aligned} \quad (9)$$

дает формально выражение, стоящее в правой части (5).

Из теоремы 1 следует:

Теорема 2. Последовательность итераций (9) равномерно сходится в области Q к решению задачи (3а), (2а), причем решение аналитично и записывается в виде (5).

3. Из вида мажоранты (7) и линейности уравнений вытекает теорема 3.

Теорема 3. При фиксированной строго внутри \tilde{G}_0 области \tilde{D}_0 изменения начальных условий $\varphi_\alpha(\tilde{x})$, малые по модулю и аналитические в области \tilde{G}_0 , приводят к малым по модулю и аналитическим в области \tilde{Q} изменениям решения.

Иными словами, в указанном смысле поставленная задача корректна.

4. Все изложенное выше распространяется и на уравнения вида (1) при $B_\alpha \neq 0$; решение в этом случае записывается в виде

$$U(t, x) = S(t, x) + P(t, x), \quad (10)$$

где $S(t, x)$ — решение соответствующей однородной системы (3) при начальных условиях (2), которое дается формулой (5), а $P(t, x)$ — решение системы (1) при начальных условиях

$$U_\alpha(t_0, x) \equiv 0 \quad (\alpha = 1, \dots, N), \quad (11)$$

выражающееся в виде

$$P(t, x) = \int_{t_0}^t B(t^{(0)}, x) dt^{(0)} + \quad (12)$$

$$+ \sum_{m=1}^{\infty} \int_{t_0 \leq t^{(1)} \leq \dots \leq t^{(m)} \leq t} F(t^{(m)}, x) \frac{d}{dx} \dots F(t^{(1)}, x) \frac{d}{dx} \int_{t_0}^{t^{(1)}} B(t^{(0)}, x) dt^{(0)} dt^{(m)} \dots dt^{(1)},$$

где

$$B(t, x) = (B_\alpha(t, x));$$

ряд (12) равномерно сходится в области Q при условии, что все B_α аналитичны в области \tilde{G} .

Поступило
9 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Фет, Усп. матем. наук, 11, в. 2 (68) (1956).

Г. Н. ПОЛОЖИЙ

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ РЕШЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 26 VIII 1957)

Следуя аналогии с теорией линейных операторов ^(1,2), вместо интегральных уравнений Фредгольма второго рода

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^b K(x, s) \varphi(s) ds + f(x) \quad (1)$$

и первого рода

$$\int_a^b K(x, s) \varphi(s) ds = f(x) \quad (2)$$

будем рассматривать одно интегральное уравнение вида

$$\int_a^b K(x, s) \varphi(s) ds = \mu \varphi(x) + F(x), \quad (3)$$

где $K(x, s)$ и $\varphi(x)$ — те же, что в (1) и (2), т. е. ядро и неизвестная функция; $F(x)$ — функция, заданная на отрезке $[a, b]$ ($b > a$); μ — числовой параметр. Собственными числами ядра $K(x, s)$ называем такие значения μ , при которых уравнение (3) при $F(x) \equiv 0$ имеет ненулевое решение. Это ненулевое решение называем собственной функцией ядра $K(x, s)$, соответствующей собственному числу μ .

Все функции, связанные с интегральным уравнением, предполагаем суммируемыми, а интегралы (по Лебегу)

$$C^2 = \int_a^b |K(x, s)|^2 ds, \quad B^2 = \int_a^b \int_a^b |K(x, s)|^2 dx ds, \quad (4),$$

$$D^2 = \int_a^b |F(x)|^2 dx, \quad E^2 = \int_a^b |\varphi(x)|^2 dx$$

считаем конечными.

Теорема 1. Если ядро $K(x, s)$ вещественно и симметрично, а число μ , отличное от нуля, не является собственным числом ядра $K(x, s)$, то последовательность функций

$$\tilde{\varphi}_{m+1}(x) = -\frac{1}{\mu} F(x) + \varphi_{m+1}(x) \quad (m = 0, 1, \dots), \quad (5)$$

где функции $\psi_{m+1}(x)$ определены формулой подстановок

$$\psi_{m+1}(x) = P\psi_m + \frac{2}{\sigma} F^*(x) \quad (m = 0, 1, 2, \dots), \quad \psi_0(x) = \frac{2}{\sigma} F^*(x), \quad (6)$$

$$P\psi = \psi(x) - \frac{2}{\sigma} \left\{ \int_a^b N(x, s) \psi(s) ds + \mu^2 \psi(x) \right\}; \quad (7)$$

$$N(x, s) = K_2(x, s) - 2\mu K(x, s); \quad (8)$$

$$K_2(x, s) = \int_a^b K(x, t) K(t, s) dt; \quad (9)$$

$$F^*(x) = \int_a^b \left[K(x, s) + \frac{1}{\mu} N(x, s) \right] F(s) ds; \quad (10)$$

σ — число, удовлетворяющее неравенству

$$\sigma > (B + |\mu|)^2, \quad (11)$$

равномерно сходится при $t \rightarrow \infty$ к точному решению интегрального уравнения (3).

Теорема 2. Если ядро $K(x, s)$ вещественно и симметрично, а число $\mu = 0$ не является собственным числом ядра $K(x, s)$, то последовательность функций, определенных формулой подстановок

$$\tilde{\varphi}_{m+1}(x) = G\tilde{\varphi}_m + \frac{2}{\sigma} F^*(x) \quad (m = 0, 1, 2, \dots), \quad (12)$$

где $\tilde{\varphi}_0(x)$ — любая функция;

$$G\varphi = \varphi(x) - \frac{2}{\sigma} \int_a^b K_2(x, s) \varphi(s) ds, \quad (13)$$

$$F^*(x) = \int_a^b K(x, s) F(s) ds; \quad (14)$$

σ — число, удовлетворяющее неравенству

$$\sigma > B^2, \quad (15)$$

сходится в среднем при $t \rightarrow \infty$ к точному решению уравнения (3) при $\mu = 0$.

Теорема 1'. Если $K(x, s)$ — комплексное симметричное ядро, а вещественный параметр μ отличен от нуля и не является собственным числом ядра $K(x, s)$, то последовательность функций

$$\tilde{\varphi}_{m+1}(x) = -\frac{1}{\mu} F(x) + \psi_{m+1}(x) \quad (m = 0, 1, 2, \dots), \quad (5')$$

где функции $\psi_{m+1}(x)$ определены формулой подстановок (6), равномерно сходится при $t \rightarrow \infty$ к точному решению уравнения (3).

Теорема 2'. Если $K(x, s)$ — комплексное симметричное ядро, а число $\mu = 0$ не является собственным числом ядра $K(x, s)$, то последовательность функций $\varphi_{m+1}(x)$, определенных формулой (12), сходится в среднем при $t \rightarrow \infty$ к точному решению уравнения (3) при $\mu = 0$.

Пусть теперь в уравнении (3) параметр μ , отличный от нуля, является вещественным числом (последнее не ограничивает общности), а ядро $K(x, s)$ является любым вещественным или комплексным. Тогда, если μ не является собственным числом ядра $K(x, s)$, то решение интегрального уравнения (3) можно получить при помощи построенных выше подстановок как решение

интегрального уравнения с симметричным ядром вида

$$\int_a^b N(x, s) \varphi(s) ds = \mu^2 \dot{\varphi}(x) + \mu F(x) - \int_a^b \overline{K(s, x)} F(s) ds, \quad (16)$$

где

$$N(x, s) = \mu [\overline{K(s, x)} K(x, s)] - 'K(x, s); \quad (17)$$

$$'K(x, s) = \int_a^b \overline{K(t, x)} K(t, s) dt \quad (18)$$

(черта сверху — знак комплексно сопряженной величины).

Далее, пусть в уравнении (3) с произвольным вещественным или комплексным ядром $K(x, s)$ параметр $\mu = 0$. Тогда, если $\mu = 0$ не является собственным числом ядра $K(x, s)$, так же как и ядра $\overline{K(x, s)}$, то решение интегрального уравнения (3) получается по формуле подстановок (12) как решение интегрального уравнения с симметричным ядром вида

$$\int_a^b 'K(x, s) \varphi(s) ds = \int_a^b \overline{K(s, x)} F(s) ds. \quad (19)$$

Таким образом, во всех случаях, когда параметр μ в уравнении (3) не совпадает с собственным числом ядра $K(x, s)$, точное или приближенное решение этого интегрального уравнения получается по указанному здесь способу подстановок. Эти подстановки, как можно показать, приводят к разложению решения соответствующего интегрального уравнения Фредгольма второго рода в ряд по собственным функциям, чего ранее при непосредственном рассмотрении уравнения Фредгольма второго рода получить не удавалось, а указанное разложение по собственным функциям носило чисто существовательный характер (³⁻⁷).

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
26 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Muller, Comm. Pure and Appl. Math., 8, 635 (1955). ² М. Г. Крейн, ДАН, 100, № 3 (1955). ³ И. И. Привалов, Интегральные уравнения, 1935. ⁴ Л. Коллатц, Численные методы решения дифференциальных уравнений, ИЛ, 1935. ⁵ Э. Гурса, Курс математического анализа, 3, ч. 2, 1934. ⁶ С. Г. Михлин, Интегральные уравнения, 1949. ⁷ И. Г. Петровский, Лекции по теории интегральных уравнений, 1948. ⁸ Л. В. Канторович, В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, 1949. ⁹ С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, № 4 (1956).

В. П. ХАВИН

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРОДОЛЖЕНИЕ
СТЕПЕННЫХ РЯДОВ И МНОГОЧЛЕНЫ ФАБЕРА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 1 IX 1957)

Пусть G — односвязная область комплексной плоскости, содержащая точку $z = \infty$ внутри; K — замкнутое ограниченное множество, дополнительное к G ; предположим, что K содержит более одной точки. Пусть $\Phi(z)$ — функция, осуществляющая конформное отображение G на внешность окружности $|\omega| = \rho$ так, что в окрестности бесконечно далекой точки $\Phi(z) = z + \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{z} + \dots$. При целом неотрицательном k $[\Phi(z)]^k = \Phi_k(z) + \frac{\alpha_1^{(k)}}{z} + \frac{\alpha_2^{(k)}}{z^2} + \dots$, где $\Phi_k(z)$ есть так называемый многочлен Фабера степени k ⁽¹⁾.

Пусть

$$\varphi(z) = \frac{b_1}{z} + \frac{b_2}{z^2} + \dots + \frac{b_n}{z^n} + \dots \quad (1)$$

ряд, сходящийся в некоторой окрестности бесконечно далекой точки.

Цель настоящей заметки — доказать следующую теорему:

Теорема 1. Пусть

$$\Phi_k(z) = c_0^{(k)} + c_1^{(k)}z + \dots + c_k^{(k)}z^k.$$

Для того чтобы ряд (1) сходиллся к функции, аналитической в G , необходимо и достаточно выполнение условия

$$\lim_{k \rightarrow \infty} |c_0^{(k)}b_1 + c_1^{(k)}b_2 + \dots + c_k^{(k)}b_{k+1}|^{1/k} \leq \rho. \quad (2)$$

Пусть B есть совокупность всех функций, аналитических на K . Назовем последовательность $\{\varphi_n\}_1^\infty \subset B$ сходящейся к нулю, если существует такое число $r > \rho$, что $\varphi_n(z)$, $n = 1, 2, \dots$, — аналитические вплоть до кривой L_r , являющейся прообразом окружности $|\omega| = r$ при отображении $\omega = \Phi(z)$, и $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n(z) = 0$ равномерно на L_r .

Сходимость, введенная в B , не может быть метризована. Эта сходимость вводит в B так называемую локально-выпуклую топологию индуктивного предела нормированных (полных) пространств ⁽³⁾.

Доказательство теоремы 1 основано на следующих двух леммах.

Лемма 1 (Кёте ⁽²⁾). Общий вид непрерывного линейного функционала в B дается формулой

$$F(\psi) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_r(\psi)} \varphi_F(z) \psi(z) dz, \quad \psi \in B. \quad (3)$$

Здесь $\varphi_F(z)$ — функция, аналитическая в G , равная нулю при $z = \infty$,

вполне определяемая функционалом; $r(\psi) > \rho$ — такое число, что $\psi(z)$ аналитична вплоть до кривой $L_{r(\psi)}$.

Лемма 2. Пусть последовательность комплексных чисел $\{q_n\}_{n=0}^{\infty}$ такова, что ряд

$$\sum_{s=0}^{\infty} q_s \lambda_s \quad (4)$$

сходится, какова бы ни была последовательность $\{\lambda_n\}_{n=0}^{\infty}$, $\overline{\lim}^n \sqrt[n]{|\lambda_n|} < \frac{1}{\rho}$ тогда

$$\overline{\lim}^n \sqrt[n]{|q_n|} \leq \rho. \quad (5)$$

Обратно, если выполнено (5), то ряд (4) сходится при любой последовательности $\{\lambda_n\}_{n=0}^{\infty}$, $\overline{\lim}^n \sqrt[n]{|\lambda_n|} < \frac{1}{\rho}$.

Перейдем теперь к доказательству теоремы 1.

Достаточность. Если $\psi \in B$, то

$$\psi(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda_m \Phi_m(z), \quad \overline{\lim}^m \sqrt[m]{|\lambda_m|} < \frac{1}{\rho},$$

причем ряд сходится равномерно на $L_{r(\psi)}$; такое разложение единственно (1).

Ряд (1), сходящийся в окрестности бесконечно далекой точки, позволяет задать на плотном в B множестве многочленов аддитивный и однородный функционал:

$$F^*(p) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=R} \varphi(z) p(z) dz$$

($p(z)$ — любой многочлен; $R > 0$ таково, что ряд (1) сходится при $|z| = R/2$).

Пусть

$$p_N(z) = \sum_{m=0}^N \lambda_m \Phi_m(z).$$

Тогда

$$\begin{aligned} F^*(p_N) &= \sum_{m=0}^N \lambda_m \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=R} \Phi_m(z) \sum_{s=1}^{\infty} \frac{b_s}{z^s} dz = \\ &= \sum_{m=0}^N \lambda_m (c_0^{(m)} b_1 + c_1^{(m)} b_2 + \dots + c_m^{(m)} b_{m+1}). \end{aligned}$$

Если выполнено (2), то, по лемме 2, заключаем, что ряд

$$\sum_{m=0}^{\infty} \lambda_m (c_0^{(m)} b_1 + c_1^{(m)} b_2 + \dots + c_m^{(m)} b_{m+1})$$

сходится, если $\overline{\lim}^m \sqrt[m]{|\lambda_m|} < \frac{1}{\rho}$. Тогда функционал $F^*(\psi)$ продолжается

на B с сохранением аддитивности и однородности. А именно, если $\psi \in B$,

$\psi(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda_m(\psi) \Phi_m(z)$, $\overline{\lim}^m \sqrt[m]{|\lambda_m|} < \frac{1}{\rho}$, то положим

$$F(\psi) = \lim_{N \rightarrow \infty} F^*(p_N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{m=0}^N \lambda_m(\psi) (\Phi, b)_m \quad (6)$$

$$\left((\Phi, b)_m = \sum_{s=0}^m c_s^{(m)} b_{s+1} \right).$$

Функционал F , осуществляющий распространение F^* на B , непрерывен в B . Действительно, коэффициенты $\lambda_m = \lambda_m(\psi)$, $m = 0, 1, 2, \dots$, суть непрерывные в B функционалы. Воспользуемся теоремой Банаха — Штейнгауза, утверждающей, что линейный функционал, заданный в индуктивном пределе полных нормированных пространств и являющийся слабым пределом непрерывных линейных функционалов, непрерывен ⁽³⁾.

Из этого факта и из (6) непрерывность F вытекает непосредственно. Тогда имеет место (3). Если $p(z)$ — многочлен, то $F^*(p) = F(p)$,

$\int_{|z|=R} (\varphi_F(z) - \varphi(z)) p(z) dz = 0$, и потому $\varphi_F(z) = \varphi(z)$ при $|z| > R$. Функция $\varphi_F(z)$ осуществляет аналитическое продолжение $\varphi(z)$ в G .

Необходимость. Если $\varphi(z)$ аналитически продолжима в G , то функционал (3) непрерывен в B ($\varphi_F = \varphi$). Если $\lim_m \sqrt[m]{|\lambda_m|} < \frac{1}{\rho}$, то $\psi(z) =$

$= \sum_{m=0}^{\infty} \lambda_m \Phi_m(z)$ есть элемент B , причем ряд сходится в смысле сходимости

в B ⁽¹⁾. Тогда $F(\psi) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{L_r(\psi)} \varphi(z) p_N(z) dz = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{m=0}^N \lambda_m (\Phi, b)_m$. По

лемме 2 $\lim_m \sqrt[m]{|(\Phi, b)_m|} \leq \rho$. Теорема доказана.

Теорема 2. Следующие утверждения эквивалентны:

1) Ряд $\sum_{s=1}^{\infty} b_s z^s$ сходится при $|z| < 1$ к аналитической функции, не имеющей невоображаемых особенностей в прямолинейной звезде с центром в начале.

2) $\lim |c_0^{(m)} b_1 + c_1^{(m)} b_2 + \dots + c_m^{(m)} b_{m+1}|^{1/m} \leq \frac{1}{2}$,

где

$$\sum_{s=0}^m c_s^{(m)} z^s = 2^{1-m} \cos m \arccos z.$$

Эта теорема немедленно следует из предыдущей, если учесть, что в случае, когда $K = [-1, +1]$, $\Phi_m(z) = \frac{1}{2^{m-1}} \cos m \arccos z$ (многочлен Чебышева).

В заключение приношу искреннюю благодарность акад. В. И. Смирнову и проф. С. М. Лозинскому за внимание к этой заметке.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
15 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Маркушевич, Теория аналитических функций, 1950. ² G. K ö t h e, Math. Zs., 57, 13 (1952). ³ N. B o u r b a r i, Eléments de mathématique, Livre 5, Paris, 1955.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

А. Л. КРЫЛОВ

**ОСЕСИММЕТРИЧЕСКАЯ ПЛОСКАЯ УПРУГО-СЫПУЧАЯ ЗАДАЧА
РАСПРОСТРАНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 IX 1957)

§ 1. Постановка задачи. Гипотезы движения. Рассматривается плоское деформированное состояние для среды, заполняющей на плоскости xy внешность единичного круга. Известно, что при малых напряжениях среда описывается уравнениями линейной теории упругости, а при больших приобретает сыпучие свойства ⁽²⁾.

Начиная с момента $t = 0$, вырез начинает раздуваться по закону $r = r_1(t)$, $r_1(0) = 1$ и вращаться по закону $\psi = \psi_1(t)$, $\psi_1(0) = 0$ (ψ_1 — угол поворота окружности выреза). Требуется определить напряжение и смещение в упругой и сыпучей зонах, границу $\gamma(t)$ между зонами и исследовать допустимость граничных условий $\{r_1(t), \psi_1(t)\}$ для сохранения равновесия на границе. Постановка задачи является полной аналогией постановки ⁽¹⁾ для пластической среды.

При решении использованы две гипотезы движения: гипотеза Мизеса ^(3,4) и гипотеза автора, состоящая в том, что при сохранении условия несжимаемости предполагается совпадение одного направления максимальной скорости сдвига с одним направлением линий скольжения, а именно с тем, которое имеет на контуре меньший угол с границей. Задача без вращения в нашей гипотезе оказывается неустойчивой: при наличии малого вращения движение сильно отличается от чистого раздувания.

§ 2. Чистое раздувание. Разрыхляемость. Задача с чистым раздуванием решается в явном виде при обеих гипотезах. Однако решение задачи при гипотезе Мизеса с помощью уравнений ⁽⁴⁾ приводит к парадоксальному выводу о неограниченной разрыхляемости среды при больших значениях радиуса выреза. Прирост ΔV малого объема V на контуре дается формулой

$$\Delta V = V \sin \rho \cdot \frac{1+\alpha}{2} \ln r_1(t),$$

где α — положительная функция, ρ — угол трения ⁽²⁾.

§ 3. Задача с вращением сводится к интегрированию в сыпучей зоне системы уравнений равновесия

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0, \quad \frac{d\tau_{r\theta}}{dr} - \frac{2\tau_{r\theta}}{r} = 0 \quad (1)$$

с учетом уравнения состояния

$$(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + 4\tau_{r\theta}^2 = (\sigma_r + \sigma_\theta + 2k \operatorname{ctg} \rho)^2. \quad (2)$$

На контуре заданы смещения $u_r = r_1(t) - r_*$, $u_\theta = \psi_1(t) r_1(t)$; в упругой зоне решение дается формулами (35), (36) работы ⁽¹⁾.

Перенесение на случай сыпучей среды гипотезы Соболева о минимальности пластической зоны ⁽¹⁾ приводит к непрерывности тензора напряжений на границе зон.

Скорость смещения v_φ , получаемая при нашей гипотезе движения, находится из решения дифференциального уравнения

$$\frac{dv_\varphi}{dr} - \frac{v_\varphi}{r} + \frac{E'(t)}{r^2} \operatorname{tg}(2\varphi - \rho) = 0, \quad (3)$$

где $E(t)$ — известная функция времени; φ — угол между первой главной осью тензора напряжений и радиусом — зависит от r и t .

Интегрируя (3), получаем v_φ , содержащую произвольную постоянную (по r), зависящую от времени.

Пользуясь на $\gamma(t)$ непрерывностью тензора напряжений, смещений и скоростей, получим для определения неизвестных функций времени замкнутую систему уравнений.

Все неизвестные функции выражаются в конечном виде через $A(t)$, которая есть решение задачи Коши для интегро-дифференциального уравнения

$$\psi'(t) = \frac{k}{2\mu} \left(\frac{\cos \rho \cdot A'(t)}{\sqrt{A^2 + C^2}} + 2C' \int_{r_1(t)}^{\frac{1}{\sqrt{\cos \rho}} \sqrt{A^2 + C^2}} \frac{\operatorname{tg}(2\varphi - \rho)}{\xi^3} d\xi \right), \quad (4)$$

где φ — известная функция от $A(t)$, t и r , а $C(t)$ — известная функция времени. Существование и единственность решения доказываются методом сжатых отображений.

При пользовании гипотезой Мизеса и уравнениями работы (4) для $A(t)$ получаем уравнение

$$\psi'(t) = \frac{k}{2\mu} \cos \rho \left[\frac{A'(t)}{\sqrt{A^2 + C^2}} - \frac{C'}{A} (\cos 2\varphi_r - \cos 2\varphi_1) \right], \quad (4')$$

для которого тоже существует и единственно решение задачи Коши.

§ 4. Исследование допустимости движения контура. Исследуя уравнения (4) и (4') аналогично тому, как это делается в (1), можно доказать, что $\phi_1(t)$ не может расти с быстротой, не зависящей от роста $r_1(t)$. Максимально быстрый рост $\phi_1(t)$ при больших $r_1(t)$ дается формулой, в обеих гипотезах имеющей вид

$$\phi_1(t) \sim M(\rho) \ln r_1(t),$$

где $M(\rho)$ — известная функция, при обеих гипотезах удовлетворяющая условиям

$$M(0) = 1, \quad M\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0, \quad \frac{dM(\rho)}{d\rho} < 0.$$

Физический смысл максимальной $\phi_1(t)$ состоит в том, что при вращении контура с данной скоростью линии скольжения касаются контура. При увеличении скорости происходит срыв среды на контуре по линиям скольжения (1).

В заключение автор выражает благодарность акад. С. Л. Соболеву за внимание и помощь в работе.

Поступило
24 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Соболев, The Problem of Propagation of Plastic State, Тр. Сейсмол. инст. АН СССР, № 49 (1935). ² В. В. Соколовский, Статика сыпучей среды, 1954. ³ Г. Гейрингер, Сборн. Проблемы механики, ИЛ, 1955, стр. 150. ⁴ В. В. Соколовский, Прикл. матем. и мех., 19, в. 1 (1955).

Г. А. ГУРЗАДЯН

РАДИОИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ, ВЫЗВАННЫЕ ИОНОСФЕРОЙ ЛУНЫ

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 6 IX 1957)

Во время некоторых солнечных затмений было замечено повышение суммарного радиоизлучения Солнца перед началом и в конце затмения. В ^(1,2) сделана попытка объяснить это явление рефракцией радиоволн в лунной ионосфере и, исходя из наблюдаемого прироста радиоизлучения (доходящего иногда до 10—15%), оценить плотность атмосферы Луны.

Наряду с рефракцией радиоволн в лунной атмосфере (ионосфере), при определенных условиях должны наблюдаться некоторые явления интерференционного характера, вызванные тем, что два радиолуча, исходящие от некоторого элемента поверхности Солнца, достигают наблюдателя двумя

различными путями; один — прямо, второй — через ионосферу Луны. При этом, в зависимости от значения отношения разности оптических путей двух лучей к длине волны, будет иметь место или усиление принимаемого сигнала, или же его ослабление. Соответственно этому получится прирост радиоизлучения в первом случае и спад



Рис. 1

во втором. Количественный анализ описываемого явления, оптическим аналогом которого может служить интерферометр Ллойда, приводит к ряду интересных результатов, на которых мы хотели бы остановиться.

Пусть когерентный источник A, находящийся на поверхности Солнца* (рис. 1), испускает два пучка радиоволн, один из которых AT направляется прямо к наблюдателю на Земле T, второй ALT также направляется к Земле, но после прохождения через атмосферу Луны претерпевая рефракцию в ее ионосфере. На рис. 1 через φ_0 обозначен «угол рефракции» — максимальное отклонение луча при его прохождении через основание ионосферы Луны (подробно см. ^(1,2)). Величина φ_0 тем больше, чем больше электронная концентрация ионосферы и чем длиннее волна.

Вследствие разреженности ионосферы Луны оптический путь второго луча можно принять равным его геометрическому пути и записать для разности путей первого и второго лучей просто $\Delta s = ALT - AT$. Если обозначить через D расстояние от Земли до Луны, то нетрудно найти для разности путей максимальной разности путей Δs_0

$$\Delta s_0 = \frac{1}{2} D \varphi_0^2. \quad (1)$$

Для остальных лучей имеет место условие $0 \leq \varphi \leq \varphi_0$ и поэтому Δs будет заклю

* Здесь и в дальнейшем под поверхностью Солнца подразумевается тот слой в атмосфере Солнца, откуда могут исходить радиоволны рассматриваемой длины

чено между нулем и Δs_0 . Вычисление по (1) дало следующие величины Δs_0 для различных значений угла рефракции ($D = 3,8 \cdot 10^{10}$ см).

Как видно, максимальная разность оптических путей Δs_0 : возрастает с увеличением угла рефракции φ_0 и уже при $\varphi_0 > 1'$ она в несколько раз превышает предельную длину волны, в которой Солнце еще дает достаточно сильное радиоизлучение.

φ_0	0',1	0',2	0',5	1'	2'	3'	5'	8'
$\Delta s_0, \text{м}$	0,16	0,65	4,05	16	65	147	407	1040

При больших углах рефракции ($\varphi > 1'$) разности фаз колебаний, доходящих до точки T , являясь различными, будут распределены равномерно в интервале $0-360^\circ$. В результате интенсивности излучения отдельных точек будут складываться и, следовательно, наблюдать интерференционную картину мы не можем. При малых углах рефракции ($\varphi < 1'$) можно ожидать, особенно в диапазоне метровых волн, образование интерференционной кар-

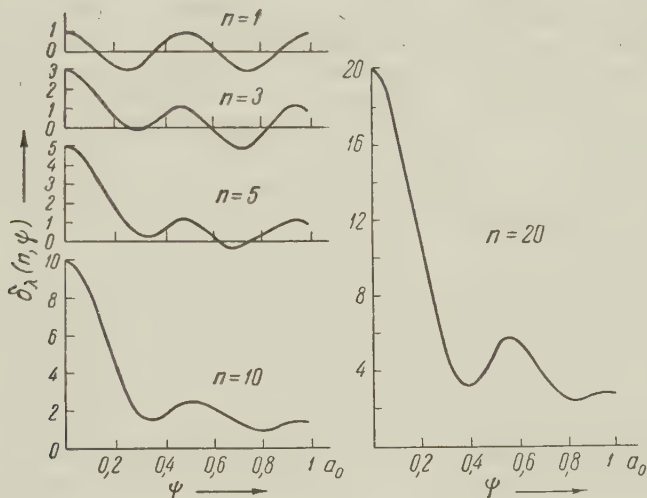


Рис. 2

тины, однако наблюдать эту картину будет трудно — период колебания получается порядка 0,01—0,1 сек., а амплитуда — порядка 0,1% от интенсивности общего радиоизлучения незатменного Солнца.

Таким образом, общее радиоизлучение Солнца практически не может дать интерференционную картину как при больших, так и при малых углах рефракции.

Иначе обстоит дело, когда рассматриваются локальные и, в особенности, точечные источники радиоизлучения Солнца. Как известно, радиоизлучательная способность этих объектов, имеющих иногда весьма малые размеры, часто сравнима с общим радиоизлучением Солнца, составляя иногда до нескольких десятков процентов от него. Интерференция этих источников может быть обнаружена. Поскольку размеры и радиоизлучательная способность отдельных источников отличаются друг от друга, то общая картина интерференции скорее будет напоминать неправильные флуктуации излучения, чем правильные синусоидальные колебания.

Предположим, что при данной фазе затмения на незатменной части поверхности имеется k точечных источников со средней интенсивностью радиоизлучения в рассматриваемой волне, равной \bar{I}_λ . Если I_λ^0 есть интенсивность общего радиоизлучения незатменной части, то $I_\lambda^{(1)} = I_\lambda^0 + k\bar{I}_\lambda$ будет полная интенсивность той же части (средний уровень). Пусть, далее, в узкой дугообразной полосе шириною ψ около лимба Луны имеется группа,

состоящая из n точечных источников (из общего числа k). Если для рассматриваемой волны будет удовлетворено условие $\psi < \varphi_0$, то излучения от этих источников будут поступать в точке T как прямо от Солнца, так и через ионосферу Луны и интерферировать в этой точке. При условии, что все n источников в полосе ψ распределены, например, равномерно, будем иметь для поступающей в точку T интенсивности радиоизлучения:

$$I_{\lambda}^{(2)} = I_{\lambda}^0 + k\bar{I}_{\lambda} + \bar{I}_{\lambda}\delta_{\lambda}(n, \psi), \quad (2)$$

где

$$\delta_{\lambda}(n, \psi) = \sum_{i=0}^{n-1} \cos \frac{\pi D\psi^2}{\lambda} \left(1 - \frac{i}{\lambda}\right)^2. \quad (3)$$

При данной комбинации ψ , λ и n множитель $\delta_{\lambda}(n, \psi)$ в (2) может быть как положительным, так и отрицательным. В первом случае интенсивность выше среднего уровня ($I_{\lambda}^{(2)} > I_{\lambda}^{(1)}$), во втором случае — ($I_{\lambda}^{(2)} < I_{\lambda}^{(1)}$). Однако, как показывают конкретные вычисления, при больших значениях n ($n \geq 8$) множитель $\delta_{\lambda}(n, \psi)$ (назовем его «интерференционным членом»), только положителен. На рис. 2 приведены кривые $\delta_{\lambda}(n, \psi)$ как функция ψ для некоторых n . Эти кривые для различных длин волн сходны; отличаются они друг от друга только масштабом по оси ψ . Характерная для этих кривых величина $a_0 = (8\lambda/D)^{1/2}$ для некоторых длин волн имеет следующие значения:

$\lambda, \text{см}$	3	10	50	100	150	300	450	600
a_0	0',09	0',16	0',35	0',50	0',61	0',86	1',08	1',20

При больших значениях n , как видно из рис. 2, интерференционный член в среднем увеличивается с уменьшением ψ . Это значит, что чем уже область около лимба Луны, где сосредоточено данное число источников n и для которой играет роль интерференция, тем больше будет прирост радиоизлучения. Совершенно так же, чем больше источников n расположено в узкой полосе солнечного диска, излучение которого подвергается рефракции в лунной ионосфере, тем больше будет прирост. В некоторый следующий момент указанные n источники будут закрыты Луною. Поэтому резкое возрастание радиоизлучения сменится резким спадом. Получаются значительные колебания (флуктуации) радиоизлучения. Максимумы этих флуктуаций возникают в результате рефракции, а минимумы — в результате покрытия источников радиоизлучения Луною. Такое естественное усиление флуктуаций очень часто наблюдалось во время некоторых солнечных затмений и иногда несправедливо приписывалось измерительной аппаратуре.

Полость на поверхности Солнца единичной ширины и содержащая n точечных источников будет иметь в проекции угловую ширину в центральной области диска Солнца значительно большую, чем когда эта полость находится на краю диска. Иначе, говоря, угол ψ , в пределах которого сосредоточена данная группа из n источников постепенно будет уменьшаться при переходе от центра к его краю. Но, как следует из рис. 2, с уменьшением ψ (при больших n) увеличивается и прирост радиоизлучения, т. е. усиливаются флуктуации. Этот результат также подтверждается данными наблюдений. Так, например, сильное усиление флуктуаций при первом и четвертом контактах, доходящих до 30—40% от нормального (незатменного) радиоизлучения Солнца, было констатировано на волне $\lambda = 1,5$ м во время полного солнечного затмения 20 V 1947 г. (3). Усиление флуктуаций на 7% перед затмением и на 15% после затмения было обнаружено также на волне $\lambda 10,7$ см во время частного затмения 23 XI 1946 г. (4). В обоих случаях они значительно превышают флуктуации аппаратуры. Следует отметить, что оба наблюдения были проведены в эпоху максимума солнечной активности; в мае 1947 г. было наблюде-

за десятилетний период (1940—1950 гг.) (7). В эти дни на Солнце было наблю-
дено много вспышек, протуберанцев, извержений, светлые H_{α} -флокулы,
 H_{α} -волокна и т. д. (5, 6). Между тем, известно, что все эти образования свя-
заны с источниками радиоизлучения.

Судя по кривой изменения интенсивности радиоизлучения на волне λ
1,5 м (3), продолжительность «флуктуационных вспышек» радиоизлучения
перед и после затмения была порядка 2—3 мин. Относительное смещение
Луны за это время составит 0',4—0',6. Это и есть ширина области, где долж-
ны быть накоплены точечные источники радиоизлучения. Сопоставляя
рис. 2 с табл. 2, найдем ориентировочно, что, например, при $n \sim 20$ ψ долж-
но быть порядка 0',2—0',3, что находится в хорошем согласии с приведенной
выше оценкой.

В более точных вычислениях следует учесть также то обстоятельство,
что при равномерном распределении n источников в пределах полости на
поверхности Солнца их видимое распределение не будет равномерным.
Интенсивность радиоизлучения в этом случае также определяется соотно-
шением (2), но $\delta_{\lambda}(n, \psi)$ имеет уже другой вид:

$$\delta_{\lambda}(n, \psi) = \sum_{i=1}^{n-1} \cos \frac{\pi}{2} \frac{D\psi^2}{\lambda} \left(1 - \frac{i}{n}\right)^4. \quad (4)$$

Учет указанного эффекта показывает, что одна и та же степень флуктуа-
ции достигается в этом случае при значительно большем значении ψ , чем
в случае (3).

Интересно заметить, что теоретическое усиление флуктуаций при пере-
ходе от центра диска к его краю происходит не постепенно, а довольно резко,
почти скачкообразно, и то у самого края диска. Однако учет поглощения
исходящих из края диска радиоволн в солнечной атмосфере должен при-
вести к некоторому уменьшению этого контраста.

Таким образом, обусловленная ионосферой Луны рефракция и интер-
ференция радиоволн, исходящих из точечных источников на Солнце,
приводит к усилению флуктуаций радиоизлучения до и после затмения. Флуктуации при одной и той же интен-
сивности источника усиливаются с уменьшением его угловых размеров; флук-
туации от протяженных источников менее сильны. Величина флуктуации
на различных длинах волн различна, но в среднем растет с увеличением
длины. Изучение этих флуктуаций, в свою очередь, даст возможность оце-
нить размеры и мощность точечных источников радиоизлучения Солнца.

Бюраканская астрофизическая
обсерватория

Поступило
26 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Гурздян, Радиоастрофизика, Ереван, 1956, стр. 245. ² Г. А. Гур-
здян, Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем. наук, 10, 59 (1957). ³ С. Э. Хайкин,
Б. М. Чихачев, ДАН, 58, 1923 (1947). ⁴ A. Covington, Nature, 159, 405 (1947). ⁵ Гр. Пулковск. главн. астр. obs., сер. 2, 65 (1949). ⁶ Quart. Bull
Solar Activity, № 69—76 (1947). ⁷ J. L. Thomson, Southern Stars, 14, № 9 (1950)

И. В. МАКСИМОВ

ДОЛГОПЕРИОДНЫЙ ЛУННО-СОЛНЕЧНЫЙ ПРИЛИВ В МИРОВОМ ОКЕАНЕ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 12 IX 1957)

Разложение потенциала приливообразующей силы Луны и Солнца дает, как известно, ряд долгопериодных членов. Наиболее значительными из них являются члены полумесячной, месячной и полугодовой периодичности. В разложении А. Доодсона члены эти даны следующими «числами-аргументами». Член 075 555 выражает лунную полумесячную вариацию потенциала силы, член 073 555 — лунно-солнечную полумесячную синодическую вариацию, член 065 455 — месячную вариацию потенциала приливообразующей силы Луны и, наконец, член 057 555 — полугодовую вариацию потенциала приливообразующей силы Солнца. Эти члены потенциала силы соответствуют долгопериодным волнам прилива M_f , M_{sf} , M_m и S_{sa} .

В общем случае высота статического прилива, как известно, дается уравнением

$$H = (1 + k - h) \frac{W}{g},$$

где W — потенциал силы; g — ускорение силы тяжести; множитель $1 + k - h$ выражает упругие свойства Земли и влияние деформации тела Земли на ее потенциал. Вычисление этого множителя теоретическим путем, как известно, крайне затруднено, поэтому при решении подобных задач обычно пользуются значениями множителей, найденными из наблюдений над изменениями направления отвесной линии. Принимая $h = 0,60$ и $k = 0,27$, получим $1 + k - h = 0,67$. Используемые здесь величины найдены эмпирическим путем и весьма близки к значениям, вычисленным М. С. Молоденским для случая жидкого ядра Земли. Тогда высота статического прилива может быть найдена из уравнения:

$$H = 0,67 \frac{W}{g}.$$

Используя разложение А. Доодсона ⁽¹⁾, значения потенциала силы, отвечающие каждой составляющей вполне долгопериодного прилива, можно вычислить по уравнениям

$$\begin{aligned} M_f &= 075\ 555 = 0,07821 G_0 (1 - 3 \sin^2 \varphi) \cos 2s; \\ M_{sf} &= 073\ 555 = 0,00685 G_0 (1 - 3 \sin^2 \varphi) \cos (2s - 2h); \\ M_m &= 065\ 455 = 0,04127 G_0 (1 - 3 \sin^2 \varphi) \cos (s - p); \\ S_{sa} &= 057\ 555 = 0,3644 G_0 (1 - 3 \sin^2 \varphi) \cos 2h. \end{aligned}$$

Использованный в этих уравнениях «геодезический коэффициент» определяется по А. Доодсону равенством

$$G_0 = \frac{3}{4} \frac{M}{E} \frac{ga^2 \rho^2}{c^3},$$

где M — масса Луны; E — масса Земли; g — среднее значение ускорения силы тяжести; a — средняя величина радиуса Земли; ρ — радиус Земли данной ее точки и c — среднее расстояние между центрами Земли и Луны.

Числовое значение геодезического коэффициента при $a = \rho = 6371,2$ км составляет для потенциала приливообразующей силы Луны

$$G_0 = 26160 \text{ см}^2/\text{сек}^2.$$

Приведенные соотношения позволяют теоретическим путем вычислить высоту статического долгопериодного прилива в различных широтных зонах Земли (см. табл. 1).

Рассмотрим теперь, как действительно проявляет себя долгопериодный прилив в океанах Земли. Воспользуемся для этого данными гармонического анализа годовых циклов наблюдений над колебаниями уровня моря ⁽²⁾.

Таблица 1

Высоты долгопериодных волн прилива (в мм)

Волна	Широта									
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
M_f	13,9	12,7	9,1	3,5	-3,4	-10,6	-17,5	-23,0	-26,7	-27,9
M_{sf}	1,2	1,1	0,8	0,3	-0,3	-0,9	-1,5	-2,0	-2,3	-2,5
M_m	7,6	6,7	4,8	1,8	-1,8	-5,6	-9,2	-12,2	-14,1	-14,7
$M_f + M_{sf} + M_m$	22,7	20,5	14,7	5,6	-5,5	-17,1	-28,2	-37,2	-43,1	-45,1
S_{sa}	6,5	5,9	4,2	1,6	-1,6	-5,0	-8,1	-10,7	-12,4	-13,0

В общей сложности для характеристики полумесячных и месячных волн прилива были использованы данные анализа 151-годового цикла наблюдений над приливами, выполненных в различных пунктах берегов Мирового океана, а для характеристики полугодового прилива — данные анализа 251-годового цикла. Полуамплитуды и углы положения долгопериодных волн прилива распределялись по широте и осреднялись (см. табл. 2).

Таблица 2

Средняя гармоническая характеристика долгопериодных волн прилива*

Широта	M_f			M_{sf}			M_m			S_{sa}		
	a	φ	φ_{cp}	a	φ	φ_{cp}	a	φ	φ_{cp}	a	φ	φ_{cp}
60—70° с.ш.	34,3	6,2		24,4	10,1		28,1	17,0		52,8	3,5	
50—60°	37,7	9,9	8,5	28,4	11,6	9,4	43,1	17,0	16,5	41,3	3,1	3,1
40—50°	15,2	8,2		21,5	9,4		21,9	15,3		37,3	2,5	
30—40°	14,0	6,5		4,3	5,4		17,1	17,3		44,1	3,5	
20—30°	17,0	1,9		28,9	1,6		22,4	1,3		49,2	0,8	
10—20°	22,1	0,5		22,2	1,5		22,3	0,2		60,1	1,1	
0—10° с.ш.	13,4	0,1		9,7	-2,6		10,0	1,6		56,0	1,2	
0—10° ю.ш.	—	—	0,8	—	—	1,1	—	—	0,6	—	—	1,4
10—20°	39,6	-1,0		—	—		—	—		31,7	1,4	
20—30°	14,3	-1,8		4,6	5,3		20,8	-2,4		18,4	0,9	
30—40°	14,4	5,7	6,7	25,9	10,6	11,2	27,7	15,1	13,5	42,1	2,5	2,7
40—50° ю.ш.	22,3	7,6		27,7	11,8		22,7	11,8		29,1	2,9	

* a — среднее значение амплитуды волны в мм; φ — среднее значения фазы волны в днях; φ_{cp} — среднее взвешенное значение фазы волны в днях. Для волн S_{sa} значения фазы волны даны в месяцах.

Приведенные данные позволяют сделать некоторые новые выводы о размерах и характере реального долгопериодного прилива в Мировом океане:

1. Суммарный долгопериодный прилив представлен в Мировом океане двухузловой стоячей волной. Узлы этой волны расположены близ 30° северной и южной широты, а пучности — на экваторе и в полярных районах океана. В приэкваториальной части Земли положительным аномалиям в значениях возбуждающей силы соответствует и наивысшее положение уровня моря. В полярных районах Земли, наоборот, положительные аномалии возбуждающей силы совпадают по времени с отрицательными аномалиями в положении уровня. Данные наблюдений подтверждают, таким образом, выводы теории долгопериодного прилива в море.

2. Волна долгопериодного прилива является вынужденной волной, однако фазы этой волны не соответствуют значениям фазы силы. Для всех составляющих волн долгопериодного прилива наблюдениями отмечено было запаздывание фазы волны относительно фазы силы. Среднее значение разности фазы уровня минус фаза силы оказалось равным: для лунной полумесячной волны $M_f + 1,1$ дня, для лунно-солнечной полумесячной синодической волны $M_{sf} + 1,9$ дня, для лунной месячной волны $M_m + 1$ дня и, наконец, для солнечной полугодовой волны $S_{sa} + 0,3$ месяца. Средняя величина этого сдвига фазы для полумесячных и месячных волн долгопериодного прилива оказалась, таким образом, равной 1,5 дня. Это вывод не является неожиданным, так как еще Г. Ламб⁽³⁾ в динамической теории долгопериодного прилива указывал, что отклонение, соответствующее такому типу колебаний, не зависит только от возмущающей силы, в результате возникают сдвиги фаз между колебаниями и возбуждающей их силой, зависящие от частоты самого колебания.

3. Было найдено, что размеры волн долгопериодного прилива во всех случаях значительно превышают размеры, предусмотренные для этих волн статической теорией долгопериодного прилива. В северном полушарии в зоне наиболее обеспеченной наблюдениями — между 40 и 60° северной широты, средние значения (в среднем для 53 случаев для полумесячных и месячных волн и в среднем для 86 случаев для солнечной полугодовой волны) амплитуды отдельных волн долгопериодного прилива были найдены равными: для волны M_f 26,4 мм, для волны M_{sf} 25,0 мм, для волны M_m 32,5 мм и для волны S_{sa} 39,3 мм. Значит, полумесячная и месячная волны в сумме могут изменять положение среднего уровня моря в этих широтах на 168 мм. В морях высоких широт Земли эта величина, очевидно, достигает значительно больших размеров. Статическая теория долгопериодного прилива дает для этой характеристики высоты объединенного полумесячного и месячного приливов величину, равную только 34 мм. Таким образом, величина реального долгопериодного прилива в средних широтах Земли оказалась по данным наблюдений по крайней мере в 5 раз больше величины теоретически определенной.

Сказанное означает, что долгопериодный прилив проявляет себя в Мировом океане как достаточно мощное явление, способное, создавая значительные по скорости астрономические течения, существенно воздействовать на циркуляцию вод и дрейф льдов в морях высоких широт Земли.

Поступило
2 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. T. Doodson, Proc. Roy. Soc., A, 100, № A—704 (1921). ² P. Schureman, A manual of the Harmonic Analysis and Prediction of Tide, Washington, 1924. ³ Г. Ламб, Гидродинамика, М.—Л., 1947.

Д. О. МОХНАЧ

ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВОГО ХВОСТА КОМЕТ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 12 IX 1957)

Как показано автором (1, 2), если заданы уравнения движения молекул, образующих атмосферу кометы:

$$x = f_1(\alpha, \varphi, t), \quad y = f_2(\alpha, \varphi, t), \quad z = f_3(\alpha, \varphi, t), \quad (1)$$

где x, y, z — кометоцентрические прямоугольные координаты; α, φ определяют направление вылета; t — время (при $x = y = z = 0$ $t = 0$), то пространственную плотность можно вычислить по формуле

$$\rho = \frac{n \cos \alpha}{J}, \quad \text{причем } J = \frac{D(x, y, z)}{D(\alpha, \varphi, t)}. \quad (2)$$

В уравнения (1) в качестве параметров входят начальная скорость v_0 и ускорение отталкивательной силы g , которые для однотипных молекул при малых изменениях гелиоцентрического расстояния кометы можно считать постоянными. В формуле (2) n — коэффициент эмиссии. Вообще говоря, $n = n(\alpha, t)$, но в некоторых довольно часто встречающихся случаях $n = \text{const}$. Связь между n и α исчезает, например, при изотропной эмиссии, осуществляющейся при фотодиссоциации родительских молекул. Постоянство n во времени также часто можно допустить для малых промежутков t , в течение которых молекулы находятся в голове кометы.

Зная ρ , можно вычислить видимую плотность

$$N(x, y) = \int_{z_1}^{z_2} \rho dz \quad \text{или} \quad N(x, y) = 2 \int_{t_1}^{t_2} \rho_1 dt \quad \left(\rho_1 = \rho \frac{dz}{dt} \right). \quad (3)$$

В формуле (3) z_1 и z_2 или t_1 и t_2 суть наименьшие и наибольшие значения z или t для заданных x, y при стационарном распределении видимой плотности. При формировании головы (нестационарном распределении) t_2 надо заменить переменным t , определяющим время, прошедшее от начала эмиссии до момента наблюдения. Направление оси Oz при выводе формул (3) полагаем совпадающим с направлением луча зрения.

Рассмотрим процесс формирования головы для следующего частного случая. Молекулы, образующие голову кометы, получают в результате фотодиссоциации родительских молекул, выделившихся из твердого ядра. Скорость, приобретаемая в этом случае молекулами, равна v_0 . Эмиссия в течение некоторого промежутка времени является постоянной. Для упрощения расчета изофот считаем ядро (центр инерции кометы) неподвижным относительно Солнца. Под действием внешнего силового поля молекулы получают постоянное ускорение g . Уравнения движения при этих условиях

$$x = v_0 t \sin \alpha - \frac{1}{2} g t^2; \quad y = v_0 t \cos \alpha \cos \varphi; \quad z = v_0 t \cos \alpha \sin \varphi \quad (4)$$

или

$$\frac{1}{4} g^2 t^4 - (v_0^2 - g x) t^2 + x^2 + y^2 + z^2 = 0. \quad (5)$$

Пространственная плотность по формуле (2)

$$\rho = \frac{ng^2}{2v_0} \left[\frac{1}{-(A\sqrt{C^2 - g^2z^2})\sqrt{C^2 - g^2z^2}} + \frac{1}{(A + \sqrt{C^2 - g^2z^2})\sqrt{C^2 - g^2z^2}} \right]; \quad (6)$$

n — коэффициент эмиссии; $A = v_0^2 - gx$; $C^2 = v_0^4 - 2v_0^2gx - g^2y^2$.

Принимая за переменную интегрирования t , находим видимую плотность

$$\begin{aligned} N(x, y) &= \frac{2n}{v_0} \int_{t_1}^t \frac{dt}{t \sqrt{-1/4 g^2 t^4 + A t^2 - (x^2 + y^2)}} = \\ &= \frac{2n}{v_0 \sqrt{x^2 + y^2}} \operatorname{arctg} \frac{t_2}{t_1} \sqrt{\frac{t^2 - t_1^2}{t_2^2 - t^2}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь верхний предел t — время, протекшее с начала постоянной эмиссии, меняющееся в промежутке $t_1 \leq t \leq t_2$, где $t_1 = \sqrt{2(A - C)}/g$, $t_2 = \sqrt{2(A + C)}/g$; t_1 и t_2 определяются из уравнения (5) при $z = 0$ и являются корнями полинома под радикалом в интеграле (7).

$$\text{При } t = t_2 \quad N(x, y) = \frac{\pi n}{v_0 \sqrt{x^2 + y^2}}. \quad (8)$$

Изофоты, вычисленные по формуле (8), представляют собой окружности, центр которых совпадает с фотометрическим центром кометы. Как показывают вычисления, отклонения нестационарного распределения (7) от стационарного (8) невелико и не превышает ошибок современных наблюдений.

Огибающей поверхностью для семейства (5) служит параболоид вращения, ось симметрии которого совпадает с осью Ox , а вершина находится в точке $(v_0^2/2g, 0, 0)$. Для достижения этой точки молекуле требуется время v_0/g . Особенностью распределения пространственной плотности (6) является то, что в области $x \geq 0$ (по направлению к Солнцу) могут наблюдаться только молекулы, для которых $x \leq v_0^2/2g$, а $t \leq 2v_0/g$, в то время как при $x < 0$ теоретически допустимы любые значения t и x . Можно отметить, что ρ — функция, симметричная относительно оси Ox — радиуса-вектора кометы.

Положим, что в некоторый момент $t = T$ происходит фотоионизация молекул, образующих голову кометы. При этом может скачком измениться g , получив новое значение g_+ , и измениться излучательная способность молекулы, которую можно учесть, предположив скачкообразное изменение коэффициента эмиссии, так что

$$\text{при } t > T \quad g_+ \neq g, \quad n^+ \neq n. \quad (A)$$

Изменение g отразится на уравнении (4), но только для x . Именно, при $t > T$ $\dot{x} = v(T) + g_+(T - t)$, где $v(T) = v_0 \sin \alpha - gT$. Уравнениями движения ионизованных молекул будут:

$$\begin{aligned} x &= v_0 t \sin \alpha - 1/2 (g_+ - g) (t - T)^2 - 1/2 g t^2; \\ y &= v_0 t \cos \alpha \cos \varphi; \quad z = v_0 t \cos \alpha \sin \varphi, \end{aligned} \quad (9)$$

или, после исключения α и φ :

$$[x + 1/2 (g_+ - g) (t - T)^2 + 1/2 g t^2]^2 + y^2 + z^2 = v_0^2 t^2. \quad (10)$$

При всех этих условиях видимая плотность должна вычисляться по формуле

$$N(x, y) = 2 \int_{t_1}^T \rho_1 dt + 2 \int_T^{t_3} \rho_1^+ dt, \quad (11)$$

где t_3 — время, прошедшее с начала эмиссии до момента наблюдения, $t_1 < T < t_3$. Подынтегральная функция ρ_1^+ вычисляется обычным путем, но с учетом уравнений (9) и $n^+ \neq n$. Первый интеграл получается по формуле (7) при $T < t_2$. Прделав необходимые выкладки, находим

$$N(x, y) = \frac{2n}{v_0 V x^2 + y^2} \arctg \frac{t_2}{t_1} \sqrt{\frac{T^2 - t_1^2}{t_2^2 - T^2}} + \frac{2n^+}{v_0} \int_T^{t_3} \frac{dt}{t V P(t)}, \quad (12)$$

где $P(t) = at^4 + bt^3 + ct^2 + dt + e$, $a = -1/4g_+^2$, $b = g_+(g_+ - g)T$, $c = v_0^2 - g_+x + (g_+ - g)(3/2g_+ - g)T^2$, $d = (g_+ - g)[2x + (g_+ - g)T^2]T$, $e = -1/4(g_+ - g)^2T^4 - (g_+ - g)T^2x - (x^2 + y^2)$.

Когда t_3 является корнем $P(t)$, второй интеграл (12) становится несобственным, но сходящимся во всей области, которая нас интересует. Действительно, уравнения $P(t) = 0$ и $P'(t) = 0$ имеют общие корни только на огибающей, а внутри ее не имеют совместного решения, что и доказывает сходимость данного интеграла.

В случае, когда t_3 является корнем полинома $P(t)$, последний можно представить так:

$$P(t) = (t_3 - t)(At^3 + Bt^2 + Ct + D), \quad (13)$$

где $A = -a$, $B = -(b + at_3)$, $C = -(c + bt_3 + at_3^2)$, $D = (d + ct_3 + bt_3^2 + at_3^3)$.

Используя (13) и применяя теорему о среднем, получаем окончательное выражение для видимой плотности

$$N(x, y) = \frac{2n}{v_0 V x^2 + y^2} \arctg \frac{t_2}{t_1} \sqrt{\frac{T^2 - t_1^2}{t_2^2 - T^2}} + \frac{2n^+}{v_0 V t_3 (A\tau^3 + B\tau^2 + C\tau + D)} \ln \frac{V t_3 + V t_3 - T}{V t_3 - V t_3 - T}, \quad (14)$$

причем $T < \tau < t_3$.

Формула (14) пригодна в случае стационарного распределения видимой плотности. В области нестационарного распределения t_3 не является корнем $P(t)$, следовательно, подынтегральная функция второго интеграла формулы (12) является непрерывной во всем промежутке (T, t_3) , включая и его границы. Тогда интеграл можно оценить любым способом, принятым для собственных интегралов. Очевидно, что подходящим подбором параметров g_+ и n_+ можно в определенной области $N(x, y)$, вычисленную по формуле (14), сделать больше, чем $N(x, y)$ по формуле (7). В этом случае исчезнет круговая форма изофот в данной области и получится удлинненный хвост с максимумом яркости на оси Ox . Круговая форма изофот сохранится только в той области, в которой не наблюдаются ионизованные молекулы.

Пример подобной деформации изофот приводит Б. А. Воронцов-Вельяминов (3). Он исследовал на саморегистрирующем микрофотометре Крюсса фотографии кометы 1942 g, полученные между 3 II и 31 III 1943 г. Изофоты были круговыми в стороне, обращенной к Солнцу, и резко вытянутыми в противоположном направлении с максимумом видимой плотности практически на радиусе-векторе. Там, где изофоты были окружностями, соблюдал-

ся закон $N \sim r^{-1}$. Размеры головы этой кометы превосходили $2 \cdot 10^6$ км. За этот период интегральный блеск и гелиоцентрическое расстояние кометы изменились настолько мало, что оказалось возможным допустить постоянство эмиссии. При этом допущении, если бы мы знали из наблюдений x_0 — абсциссу вершины огибающего параболоида и t_0 — момент наступления стационарного распределения в области $x \geq 0$, то, решая систему $x_0 = v_0^2/2g$ и $t_0 = 2 v_0/g$, можно было бы найти параметры v_0 и g . Работа Б. А. Воронцова-Вельяминова безукоризненно доказывает, что при современных методах наблюдения нельзя уверенно определить величины x_0 и t_0 . Автором сделана попытка вычисления всех интересующих нас физических параметров подбором. Получены следующие значения: $v_0 = 4 \cdot 10^6$ см/сек; $g = 0,2$; $g_+ = 1,0$; $T = 45 \cdot 10^5$ сек., $n^+/n = 20$. Про эти величины можно только сказать, что они не противоречат наблюдениям и дают форму изофот, похожую на приведенную в работе Б. А. Воронцова-Вельяминова.

Вообще говоря, если мы располагаем изофотой с уравнением

$$N(x, y, v_0, g, g_+, T, n^+/n) = C_1,$$

то при удачном подборе значений параметров в 5 подходящих точках (x_i, y_i) вычисленные и наблюдаемые значения N должны совпасть. При невязке N_c и N_0 потребуется исправление принятых значений параметров, что, по-видимому, осуществимо. Основным условием является то, чтобы молекулы, образующие атмосферу кометы, были однотипными. Это чаще можно встретить у слабых комет, как, например, комета 1942 g.

Следует обратить внимание и на то, что в нашей работе мы для упрощения принимали g и g_+ постоянными. При значительных изменениях гелиоцентрических расстояний за время наблюдения надо помнить, что g и g_+ будут функциями t , и сделать соответствующие изменения в уравнениях движения. К сожалению, в настоящее время нет достаточного наблюдательного материала для подобных исследований. Работа (3) является единственным примером того, как надо подходить к обработке наблюдений комет в этом направлении. Отсюда приходится сделать еще один вывод. Определения v_0 и g , производившиеся многими авторами до настоящего времени по форме хвостов и головы кометы, нельзя считать достоверными. В теории вопроса, начиная с времен Ф. А. Бредихина и до настоящего момента, вносилось слишком много необоснованных интуитивных предположений, а выводы делались на основании случайных (не специально поставленных) наблюдений. Эти недостатки надо постепенно устранять при построении теории кометных форм.

Ленинградский сельскохозяйственный
институт

Поступило
12 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. О. Мохнач, Уч. зап. ЛГУ, 22 (1938). ² Д. О. Мохнач, Бюлл. Инст. теор. астр. АН СССР, № 5 (78) (1956). ³ Б. А. Воронцов-Вельяминов, Бюлл. Абадзунанск. астр. обсерв., 17 (1954).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. В. МАСЛЕННИКОВ

ПРОБЛЕМА МИЛНА С ПРОИЗВОЛЬНОЙ ИНДИКАТРИСОЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 13 VIII 1957)

Задача Милна о распространении излучения в плоско-параллельной рассеивающей и поглощающей среде, заполняющей полупространство $z > 0$ трехмерного пространства, приводит к интегральному уравнению:

$$\psi(\tau, \mu) = \hat{A}\psi(\tau, \mu) + F(\tau, \mu), \quad (1)$$

$$\hat{A}f(\tau, \mu) = \int_0^\infty e^{-\rho Y}(\tau - \rho\mu) d\rho \int g_0(\vec{\Omega}\vec{\Omega}') f(\tau - \rho\mu, \mu') d\vec{\Omega}'. \quad (2)$$

Здесь τ — оптическая толщина, отсчитываемая от границы среды; $\vec{\Omega}$ — единичный вектор направления распространения излучения; $\mu = \vec{\Omega}k$, $\mu' = \vec{\Omega}'k$, где k — орт оси Oz .

$\psi(\tau, \mu)$ определяет фазовую плотность излучения в точке (τ, μ) ; $2\pi g_0(\nu)$ — плотность вероятности рассеяния в одном элементарном акте на угол $\arccos \nu$, так что $1 - 2\pi \int_{-1}^1 g_0(\nu) d\nu$ есть соответствующая вероятность поглощения. Через $Y(x)$ обозначена функция Хевисайда: $Y(x) = 0$ при $x \leq 0$; $Y(x) = 1$ при $x > 0$. Свободный член $F(\tau, \mu)$ определяется плотностью источников излучения и краевым условием:

$$F(\tau, \mu) = \int_0^\infty e^{-\rho Y}(\tau - \rho\mu) \eta(\tau - \rho\mu, \mu) d\rho + Y(\mu) B(\mu) e^{-\tau/\mu}. \quad (3)$$

$\eta(\tau, \mu)$ — фазовая плотность источников; $B(\mu)$ — угловое распределение излучения, падающего извне на границу среды.

Если $g_0(\nu)$ есть полином от ν , то уравнение (1) может быть сведено к интегральному уравнению относительно функции $\psi_0(\tau) = \int_{-1}^1 \psi(\tau, \mu) d\mu$ с ядром, зависящим от разности, и исследовано методом Хопфа — Винера (например, (1-4)). В общем случае такой переход неосуществим, и (1) с произвольной индикатрисой, по-видимому, не исследовалось. Кроме того, в общем случае не существует выражения $\psi(\tau, \mu)$ через $\psi_0(\tau)$. Поэтому целесообразно уравнение (1) изучать непосредственно.

Здесь приняты следующие предположения о $g_0(\nu)$:

$$1) \ g_0(\nu) \geq 0; \ g_0(\nu) \in L_2(-1, 1); \ 2\pi \int_{-1}^1 g_0(\nu) d\nu = \vartheta \in (0, 1].$$

2) Существуют $\alpha > 0$ и $[\mu_1, \mu_2] \subset (-1, 1)$ такие, что $g_0(\nu) \geq \alpha$ для почти всех $\nu \in [\mu_1, \mu_2]$.

Если положить

$$g(\mu, \mu') = \int_{\mu\mu' - \sqrt{1-\mu^2}\sqrt{1-\mu'^2}}^{\mu\mu' + \sqrt{1-\mu^2}\sqrt{1-\mu'^2}} g_0(y) (1 - \mu^2 - \mu'^2 - y^2 + 2y\mu\mu')^{-1/2} dy, \quad (4)$$

то $g(\mu, \mu') \in L_2(\Delta)$, $\Delta = (-1, 1) \times (-1, 1)$ и

$$\hat{A}f(\tau, \mu) = \int_0^\infty e^{-\rho} Y(\tau - \rho\mu) d\rho \int_{-1}^1 g(\mu, \mu') f(\tau - \rho\mu, \mu') d\mu'.$$

Из (4) можно вывести такое важное свойство $g(\mu, \mu')$:

1. Если отрезок $[-1, 1]$ разбит на две непересекающиеся измеримые части E_1 и E_2 , причем почти везде на $E_1 \times E_2$ $g(\mu, \mu') = 0$, то либо мера E_1 , либо мера E_2 равна нулю.

Уравнение (1) тесно связано со следующим характеристическим уравнением:

$$(1 + \lambda\mu)\varphi(\mu) = \hat{g}\varphi(\mu); \quad \hat{g}f(\mu) = \int_{-1}^1 g(\mu, \mu') f(\mu') d\mu'; \quad \lambda \in (-1, 1). \quad (5)$$

С помощью 1), 2) и 1 можно доказать, что:

2. Уравнение (5) допускает нетривиальное неотрицательное решение только при двух значениях параметра $\lambda: \lambda = \pm \lambda_0$, $\lambda_0 \in [0, 1]$. Значение $\lambda = \lambda_0$ (соотв. $\lambda = -\lambda_0$) отвечает единственное в $L_2(-1, 1)$ решение (5) $\varphi_{\lambda_0}(\mu)$ (соотв. $\varphi_{-\lambda_0}(\mu)$). Решения $\varphi_{\pm\lambda_0}(\mu)$ обладают следующими свойствами: а) $\|\varphi_{\pm\lambda_0}\| = 1$, $\varphi_{-\lambda_0}(\mu) = \varphi_{\lambda_0}(-\mu)$; б) $\varphi_{\lambda_0}(\mu)$ непрерывно на $[-1, 1]$; в) $\inf_{\mu \in [-1, 1]} \varphi_{\lambda_0}(\mu) > 0$; г) если $\vartheta = 1$, то $\lambda_0 = 0$ и $\varphi_{\lambda_0}(\mu) \equiv \text{const}$; если $\vartheta < 1$, то $\lambda_0 > 0$; г) при $\vartheta < 1$ $(\mu, \varphi_{\lambda_0}^2) < 0$ ((x, y) обозначает скалярное произведение в $L_2(-1, 1)$).

Пусть k — комплексное переменное. Обозначим через $\Gamma(a)$, где a — действительное число, разрез в k -плоскости: $\Gamma(a) = \{k | \text{Re } k = a, |k| \geq a\}$. Положим $g_0^{(1)} = 2\pi(\mu, g_0)$.

Тогда:

3. Существует $\lambda_1 \in (\lambda_0, 1]$ такое, что, каково бы ни было ограниченное $\alpha(\mu) \in L_2(-1, 1)$, решение $\varphi(k, \mu) \in L_2(-1, 1)$ уравнения $(1 + k\mu)\varphi(k, \mu) = \hat{g}\varphi(k, \mu) + \alpha(\mu)$ при $k \in \Gamma(\lambda_1)$, $k \neq \pm \lambda_0$, существует, единственно и имеет вид

$$\varphi(k, \mu) = -\frac{3}{2k^2}(\alpha, 1)(1 - g_0^{(1)}) + 3\frac{(\alpha, 1)\mu + (\alpha, \mu)}{2k} + \Phi_{\alpha, g_0}(k, \mu), \quad \text{если } \vartheta = 1$$

$$\varphi(k, \mu) = \frac{(\alpha, \varphi_{\lambda_0})}{(\mu, \varphi_{\lambda_0}^2)} \frac{\varphi_{\lambda_0}(\mu)}{k - \lambda_0} + \frac{(\alpha, \varphi_{-\lambda_0})}{(\mu, \varphi_{-\lambda_0}^2)} \frac{\varphi_{-\lambda_0}(\mu)}{k + \lambda_0} + \Phi_{\alpha, g_0}(k, \mu), \quad \text{если } \vartheta < 1$$

где $\Phi_{\alpha, g_0}(k, \mu)$ определяется функциями $g_0(\mu)$ и $\alpha(\mu)$ и является аналитической функцией k на всей k -плоскости с кутурой $\Gamma(\lambda_1)$. Если F — ограниченное замкнутое множество k -плоскости, не содержащее точек $\pm \lambda_0$, $F \cap \Gamma(\lambda_1) = \emptyset$, то решение $\varphi(k, \mu)$ ограничено на множестве $F \times [-1, 1]$ точек (k, μ) .

Обозначим через H множество всех точек (τ, μ) , $\tau \in (-\infty, \infty)$, $\mu \in [-1, 1]$, и через H^+ ту часть H , в которой $\tau > 0$. Пусть \mathcal{M} , \mathcal{M}^+ суть множества функций, определенных и измеримых на H , H^+ , соответственно, а L , L^+ — части \mathcal{M} , \mathcal{M}^+ , состоящие из неотрицательных функций. Положим

$$\mathcal{M}(\delta_1, \delta_2) = \{\psi(\tau, \mu) | \psi \in \mathcal{M}, |\psi(\tau, \mu)| \leq \text{const} \cdot Y(-\tau) e^{-\delta_1 \tau} + \text{const} \cdot Y(\tau) e^{-\delta_2 \tau}\}$$

$$\mathcal{M}^+(\delta) = \{\psi(\tau, \mu) | \psi \in \mathcal{M}^+, |\psi(\tau, \mu)| \leq \text{const} \cdot e^{-\delta \tau}\}.$$

Тогда $\hat{A}[L] \subset L$, $\hat{A}[L^+] \subset L^+$ и, если $\delta > -1$, $\delta_2 > -1$, δ_1 произвольно, то $\hat{A}[\mathfrak{M}(\delta_1, \delta_2)] \subset \mathfrak{M}(-1, \delta_2)$ и $\hat{A}[\mathfrak{M}^+(\delta)] \subset \mathfrak{M}^+(\delta)$. Кроме того, \hat{A} переводит всякую функцию из $\mathfrak{M}(\delta_1, \delta_2)$ (соотв. $\mathfrak{M}^+(\delta)$), непрерывную по совокупности (τ, μ) , в непрерывную же функцию. Если $\chi(\mu)$ ограничена, то, как легко вычислить, при $\sigma \in (-1, 1)$

$$\hat{A}e^{\sigma\tau}\chi(\mu) = e^{\sigma\tau} \frac{\hat{g}\chi(\mu)}{1+\sigma\mu} - \frac{\hat{g}\chi(\mu)}{1+\sigma\mu} Y(\mu) e^{-\tau/\mu}. \quad (6)$$

Используя (6), п. 2 и некоторые другие свойства \hat{g} , можно доказать следующие утверждения:

4. Если $\psi(\tau, \mu) \in \mathfrak{M}^+(\delta)$, $|\delta| < \lambda_0$, то ряд $\sum_{\nu=0}^{\infty} \hat{A}^{\nu}\psi(\tau, \mu)$ сходится абсолютно и равномерно во всякой ограниченной части H^+ к функции $\hat{S}\psi(\tau, \mu) \equiv \sum_{\nu=0}^{\infty} \hat{A}^{\nu}\psi(\tau, \mu) \in \mathfrak{M}^+(\delta)$.

5. Для всякого $\vartheta \in (0, 1]$ $\lim_{n \rightarrow \infty} \hat{A}^n 1 = 0$, $(\tau, \mu) \in H^+$. Если $\vartheta = 1$, то ряд $\sum_{\nu=0}^{\infty} \hat{A}^{\nu} Y(\mu) e^{-\tau/\mu}$ сходится к единице равномерно во всякой ограниченной замкнутой части H^+ .

Отсюда:

6. Если в (3) $B(\mu)$ ограничено, $\eta(\sigma, \mu) \in \mathfrak{M}^+(\delta)$, $\delta > -\lambda_0$, то (1) имеет всюду конечное решение $\psi(\tau, \mu)$, представимое рядом Неймана: $\psi(\tau, \mu) = \hat{S}F(\tau, \mu)$. Если $|\delta| < \lambda_0$, то $\hat{S}F(\tau, \mu) \in \mathfrak{M}^+(\delta)$.

7. При $\vartheta \in (0, 1]$ $\hat{S}\varphi_{\lambda_0}(-\mu) Y(\mu) e^{-\tau/\mu} = \varphi_{\lambda_0}(-\mu) e^{-\lambda_0\tau}$, $(\tau, \mu) \in H^+$.

С помощью п. 6 нетрудно найти нетривиальное решение однородного уравнения (1):

8. Если $\vartheta \in (0, 1)$ (соотв. $\vartheta = 1$), то функция

$$\psi_{g_0}(\tau, \mu) = \varphi_{\lambda_0}(\mu) e^{\lambda_0\tau} - \hat{S}\varphi_{\lambda_0}(\mu) Y(\mu) e^{-\tau/\mu}$$

(соотв. $\bar{\psi}_{g_0}(\tau, \mu) = \tau + \frac{1-\mu}{1-g_0^{(1)}} - \hat{S} \frac{1-\mu}{1-g_0^{(1)}} Y(\mu) e^{-\tau/\mu}$) является непрерывным на H^+ неотрицательным нетривиальным решением однородного уравнения (1); $\psi_{g_0} \in \mathfrak{M}^+(-\lambda_0)$; $\bar{\psi}_{g_0} \in \mathfrak{M}^+(-\varepsilon)$, $\varepsilon > 0$.

9. Всюду конечная функция $\psi(\tau, \mu)$ не является решением однородного уравнения (1), если существуют такие $\tau_1 \geq 0$, $A_0 > 0$, $\lambda > \lambda_0$, что $\psi(\tau, \mu) \geq A_0 e^{\lambda\tau}$ при $\tau > \tau_1$. Однородное уравнение (1) не имеет нетривиальных решений в классах $\mathfrak{M}^+(\delta)$, $\delta > -\lambda_0$ при $\vartheta < 1$, $\delta \geq 0$ при $\vartheta = 1$.

Пусть в (3) $\eta(\tau, \mu) = 0$, а $B(\mu)$ ограничено. Тогда (1) имеет единственное ограниченное решение $\psi(\tau, \mu) = \hat{S}B(\mu) Y(\mu) e^{-\tau/\mu}$. Из (1) нетрудно вывести, что существует $\lim_{\tau \rightarrow 0+0} \psi(\tau, \mu) = \psi(0, \mu)$. Положим при $\tau < 0$

$\psi(\tau, \mu) = 0$, $F(\tau, \mu) = -\hat{A}\psi(\tau, \mu)$. Тогда $\psi(\tau, \mu) \in \mathfrak{M}(-\infty, \lambda_0)$, $F(\tau, \mu) \in \mathfrak{M}(-1, 1)$ и $\psi(\tau, \mu)$ удовлетворяет (1) для всех $(\tau, \mu) \in H$. Пусть

$\tilde{\psi}(k, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{k\tau} \psi(\tau, \mu) d\tau$. Из (1) найдем, что

$$(1 - k\mu) \tilde{\psi}(k, \mu) = \hat{g} \tilde{\psi}(k, \mu) + \mu \psi(0, \mu), \quad \operatorname{Re} k \in (-1, \lambda_0). \quad (7)$$

$\tilde{\psi}(k, \mu)$ аналитично по k при $\operatorname{Re} k < \lambda_0$. С помощью п. 3 $\tilde{\psi}(k, \mu)$ можно

аналитически продолжить на упомянутую в п. 3 область k -плоскости.

С другой стороны, из (7) вытекает:

10. Равномерно относительно всех $\mu \in [-1, 1]$ и k , удовлетворяющих условию $\left| \frac{\operatorname{Im} k}{\operatorname{Re} k} \right| \geq \operatorname{const} > 0$, $\lim_{|k| \rightarrow \infty} \tilde{\psi}(k, \mu) = 0$.

Отсюда следует применимость леммы Жордана к интегралу

$$\psi(\tau, \mu) = \frac{1}{2\pi i} \int_{k_1 - i\infty}^{k_1 + i\infty} \tilde{\psi}(k, \mu) e^{-k\tau} dk, \quad k_1 \in (-1, \lambda_0).$$

Деформируя и передвигая надлежащим образом контур интегрирования, с помощью формул п. 3 найдем:

11. Если $\vartheta \in (0, 1)$ (соотв. $\vartheta = 1$), то в рассматриваемой задаче

$$\psi(\tau, \mu) = \frac{(\mu \varphi_{-\lambda_0}(\mu), \psi(0, \mu))}{(\mu, \varphi_{-\lambda_0}^2)} e^{-\lambda_0 \tau \varphi_{-\lambda_0}(\mu)} + o(e^{-\lambda_2 \tau}), \quad \lambda_2 \in (\lambda_0, \lambda_1)$$

(соотв. $\psi(\tau, \mu) = \frac{3}{2}(\mu^2, \psi(0, \mu)) + o(e^{-\lambda_2 \tau})$, $\lambda_2 \in (0, \lambda_1)$).

Кроме того, из (7) нетрудно получить теоремы о равенстве нулю полного потока, о постоянстве K -интеграла и их обобщения на неконсервативный случай (например, $(\mu \varphi_{\lambda_0}(\mu), \psi(\tau, \mu)) \equiv 0$ при $\tau > 0$).

Проведенные рассуждения применимы и к однородному уравнению (1). Здесь получаются такие результаты:

12. Если $\psi(\tau, \mu) \geq 0$ является нетривиальным решением однородного уравнения (1) и $\psi(\tau, \mu) \in M^+(\sigma)$, $\sigma > -1$, то при $\vartheta \in (0, 1)$ (соотв. $\vartheta = 1$) $\psi(\tau, \mu)$ с точностью до нормировки совпадает с $\psi_{g_0}(\tau, \mu)$ (соотв. с $\bar{\psi}_{g_0}(\tau, \mu)$).

Утверждения 9 и 12 образуют теорему единственности решения однородного уравнения (1).

$$\psi_{g_0}(\tau, \mu) = \varphi_{\lambda_0}(\mu) e^{\lambda_0 \tau} - \frac{(\mu \varphi_{-\lambda_0}(\mu), \psi_{g_0}(0, \mu))}{(\mu \varphi_{\lambda_0}(\mu), \bar{\psi}_{g_0}(0, \mu))} e^{-\lambda_0 \tau \varphi_{-\lambda_0}(\mu)} + o(e^{-\lambda_2 \tau}),$$

$$\lambda_2 \in (\lambda_0, \lambda_1);$$

$$\bar{\psi}_{g_0}(\tau, \mu) = \tau - \frac{\mu}{1 - g_0^{(1)}} + \frac{3}{2}(\mu^2, \bar{\psi}_{g_0}(0, \mu)) + o(e^{-\lambda_2 \tau}), \quad \lambda_2 \in (0, \lambda_1).$$

Отсюда легко получить некоторые другие соотношения (например, формулы для пространственного распределения излучения, экстраполированные длины и пр.).

Приношу благодарность Е. С. Кузнецову и Т. А. Гермогеновой за обсуждение работы.

Отделение прикладной математики
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
8 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н о р ф, Mathematical Problems of Radiative Equilibrium, Cambridge Tracts, № 31, 1934. ² В. К о у р г а н о ф ф, Basic Methods in Transfer Problems, Oxford, 1952, ³ Ж. К у š ч е р, J. Math. and Phys., 34, 256 (1956). ⁴ Р. В о у в и е р, Arch. d. Sci., 8, № 1, 87 (1955).

О. ДОВЖЕНКО, В. ЗАЦЕПИН, Е. МУРЗИНА, С. НИКОЛЬСКИЙ,
И. РАКОБОЛЬСКАЯ и Е. ТУКИШ

ИССЛЕДОВАНИЕ ШИРОКИХ АТМОСФЕРНЫХ ЛИВНЕЙ КОСМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком Д. В. Скобелъцыным 29 VIII 1957)

Осенью 1955 г. на высоте 3860 м над уровнем моря нами был выполнен ряд измерений по исследованию энергетических характеристик широких атмосферных ливней космических лучей.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Четырехкратные совпадения разрядов в двух группах счетчиков a , разнесенных на расстояние ~ 2 м друг от друга, выделяли широкие атмосферные ливни, вызываемые первичными частицами с энергией $2 \cdot 10^{13} - 10^{16}$ эв. Всего было зарегистрировано около $4 \cdot 10^4$ широких атмосферных ливней. Для определения места прохождения оси и числа заряженных частиц в каждом зарегистрированном ливне было использовано большое число счетчиков, соединенных с годоскопическим устройством *. Расположение 33 групп годоскопических счетчиков приведено на рис. 1. Каждая группа счетчиков g состояла из 24 счетчиков площадью 100 см^2 . Помимо этого в трех пунктах, расположенных по вершинам треугольника на расстоянии 19 м от центра установки, имелось еще 108 годоскопических счетчиков площадью 330 см^2 и 72 счетчика площадью 22 см^2 каждый.

В случаях прохождения ствола широкого атмосферного ливня в пределах изображенной на плане установки ось ливня находилась с точностью до 1 м в предположении осевой симметрии ливня, как это было сделано впервые в работе (1). Регистрируемый нашей установкой спектр ливней по числу заряженных частиц для широких атмосферных ливней, оси которых проходят не далее 5 м от центра установки, приведен на рис. 2. Ошибка в определении полного числа частиц в таких ливнях составляла $\sim 10\%$. В остальных случаях регистрации широких атмосферных ливней место прохождения оси и число частиц в ливне можно было определить по соотношению плотностей потока заряженных частиц в центре установки и в трех пунктах, удаленных на 19 м от центра установки, используя имеющиеся эксперимен-

* Нами использована схема ГК-7, разработанная Л. Н. Кораблевым (2).

тальные данные о функции пространственного распределения ливневых частиц ⁽³⁾. Ошибка при определении таким путем указанных характеристик ливня достигала 40%.

Поглощение проникающей компоненты широких атмосферных ливней в грунте наблюдалось с помощью соединенных с годоскопическим устройством счетчиков, расположенных непосредственно под центральной частью

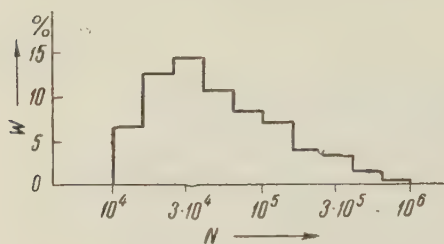


Рис. 2. Вероятность регистрации стволов широких атмосферных ливней с различным числом частиц в ливне N

установки в шахте на глубине 8 и 16 м водного эквивалента. В отличие от ранее проведенных измерений ⁽⁴⁾, на обоих уровнях измерений имелись детекторы проникающих частиц, которые состояли из трех рядов годоскопических счетчиков, разделенных между собой фильтрами (6 см Pb). Применение таких детекторов позволило исследовать как энергетический спектр μ -мезонной компоненты широких атмосферных ливней, так и поглощение потока ливневых частиц в плотном веществе.

Как показали измерения, энергетический спектр μ -мезонов на расстоянии ≤ 10 м от оси ливня для интервала энергий μ -мезонов $E = 1,5 - 3,5$ Бэв может быть выражен в виде $\sim 1/E^m$, где $m = 0,27 \pm 0,06$, что полностью согласуется с работой ⁽⁴⁾.

Интересный результат получился при наблюдении случаев прохождения стволов широких атмосферных ливней через детектор проникающих частиц, расположенный на глубине 800 г/см² водного эквивалента. Ожидаемое число случаев рассчитано в предположении, что ливень имеет один ствол, а поперечными размерами ствола можно пренебречь, причем под поперечными размерами ствола понимается область распространения частиц с энергией $\geq 5 \cdot 10^{11}$ эв. Сравнение рассчитанного числа случаев с наблюдаемым показало полное совпадение этих чисел для ливней, вызванных первичными частицами с энергией $E_0 < 6 \cdot 10^{14}$ эв*. Для ливней, вызванных первичными частицами с энергией $E_0 > 6 \cdot 10^{14}$ эв, число случаев прохождения ствола ливня через детектор в несколько раз превышает ожидаемое. Это превышение может быть объяснено, если предположить, что в широких атмосферных ливнях, вызываемых первичными частицами с энергией $> 6 \cdot 10^{14}$ эв, поперечные размеры ствола ливня, т. е. области сосредоточения частиц с энергией $\geq 5 \cdot 10^{11}$ эв составляют $\sim 1 - 2$ м, что не противоречит имеющимся данным о пространственном распределении заряженных частиц вблизи оси широкого атмосферного ливня ⁽³⁾.

Спектр электронно-фотонной компоненты в центральных областях наблюдаемых нами широких атмосферных ливней исследовался с помощью большой камеры Вильсона, описанной в ⁽⁵⁾. Положение камеры Вильсона относительно годоскопических счетчиков указано на схеме (рис. 1, б). Энергия электронов и фотонов определялась по полному числу частиц в каскадном ливне, возникающем при прохождении электронов и фотонов через свинцовые пластины камеры Вильсона. Указанным способом измерен спектр электронно-фотонной компоненты в интервале энергий $2 \cdot 10^8 - 10^{10}$ эв для различных расстояний от оси ливня. Экспериментально полученные спектры электронно-фотонной компоненты в интервале расстояний от оси ливня 4 м оказались обобщенными электронами и фотонами высокой энергии по сравнению с предсказаниями каскадной теории, если энергию π^0 -мезонов, ответственных за образование электронно-фотонной компоненты регистрируемых нами ливней, положить равной 10^{12} эв. Расхождение между экспе-

* Энергия первичной частицы E_0 предполагается равной $2,5 \cdot 10^9 \bar{N}$, где \bar{N} — полное число заряженных частиц на уровне наблюдения.

риментом и расчетом может быть устранено, если сделать предположение о существенной роли π^0 -мезонов с энергией $\leq 10^{10}$ эв в образовании электронно-фотонной компоненты ливня.

Измерения потоков энергии, несомой ядроактивной и электронно-фотонной компонентами широких атмосферных ливней, а также исследования структуры ствола ливня были проведены с помощью 30 ионизационных камер. Нами были использованы цилиндрические ионизационные камеры двух размеров. 12 ионизационных камер диаметром 18,5 см и длиной 42 см были расположены двумя группами по 6 камер (рис. 1, е). Остальные ионизационные камеры имели диаметр 22,5 см и длину рабочей части 96 см. Расположе-

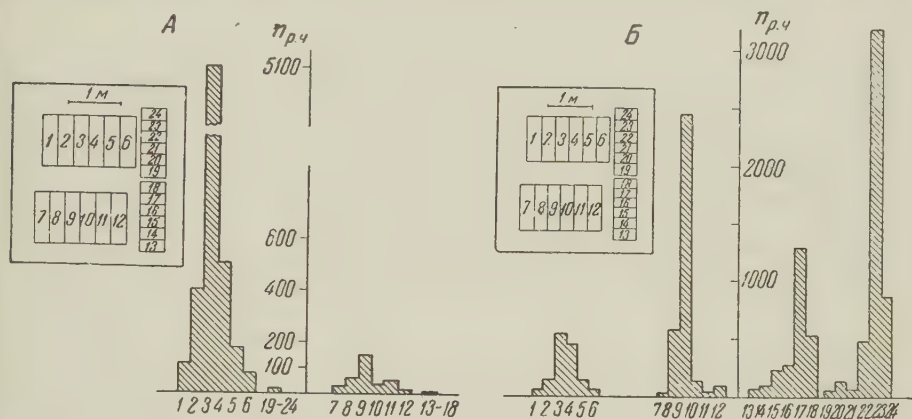


Рис. 3. Распределение ионизационных толчков в камерах при прохождении ствола широкого атмосферного ливня. Величина ионизации выражена числом релятивистских частиц, проходящих по средней хорде ионизационной камеры. Расположение 1—24 ионизационных камер изображено сверху слева. Ось ливня, определенная по голокопу, проходит в случае А вблизи камеры № 4, в случае Б—вблизи камеры № 19.

А — число частиц в ливне $N = 2,8 \cdot 10^4$, Б — $N = 1,5 \cdot 10^5$

ние 3 групп по 6 ионизационных камер указано на схеме рис. 1 буквами д и е. Камеры были наполнены химически чистым аргоном до давления 4 ата.

Использованная нами радиотехническая аппаратура* допускала измерение амплитуды электронной составляющей ионизационных толчков в интервале величин ионизации от $6 \cdot 10^3$ до 10^8 пар ионов, что соответствовало ионизации, вызываемой прохождением вдоль средней хорды камеры от одной до $1,5 \cdot 10^4$ релятивистских частиц.

Над ионизационными камерами помещались фильтры из различных веществ переменной толщины. Были проведены измерения с фильтрами из свинца толщиной 1; 2; 3; 5; 10; 20; 50 и 80 см; с фильтрами из железа толщиной 1,1; 3,5 и 7,5 см; с фильтром из алюминия и графита общей толщиной 230 г/см², а также с более сложным фильтром, который состоял из 3 см свинца, помещенного непосредственно над камерами, 80 см графита и 2 см свинца, покрывающего графит сверху.

Применение указанного набора фильтров дало возможность измерить поток энергии, несомой электронно-фотонной компонентой ливня на различных расстояниях от его оси, и определить энергию ядроактивных ливневых частиц. Энергия частицы наибольшей энергии в стволе широких атмосферных ливней с числом частиц $< 10^5$ составляет в среднем 10% от энергии электронно-фотонной компоненты ливня на уровне наблюдения. Остальные ядроактивные частицы в ливнях с указанным числом частиц распределены по закону $\sim 1/E^n$, где E — энергия ядроактивных частиц, $n = 0,9 \pm 0,2$. Энергия, несомая этими частицами достигает 60% от полной энергии ливня

* Аппаратура была разработана Л. Н. Кораблевым.

на уровне наблюдения (за вычетом энергии, несомой μ -мезонами и нейтрино).

В качестве иллюстрации приведем один из случаев регистрации «ведущей» частицы под фильтром, состоящим из 3 см свинца, 130 г/см² графита и 2 см свинца. Размножение в определенном слое свинца (3 см) электронно-фотонной компоненты, возникшей в результате ядерного взаимодействия частиц высокой энергии в графите, позволило оценить энергию ядерноактивной частицы в каждом отдельном случае регистрации ливня. В данном случае (рис. 3 А) энергия «ведущей» частицы может быть оценена по ионизационному толчку в камере № 3 равной 10^{12} эв, что составляет $\sim 15\%$ от всей энергии электронно-фотонной компоненты ливня на уровне наблюдения.

Стволы широких атмосферных ливней с числом частиц $>10^5$ имеют, как правило, более сложную структуру. Здесь, в противоположность ливням с числом частиц $<10^5$, не наблюдается одной энергетически выделенной частицы, а обнаруживается несколько ядерноактивных частиц, сравнимых друг с другом по своей энергии (рис. 3 Б). Поперечные размеры такой области в наблюдаемых нами ливнях составляют 1—3 м. Этот результат совпадает с результатами наблюдения стволов широких атмосферных ливней в шахте и согласуется с сделанным ранее предположением ⁽⁶⁾ о возможном изменении характера элементарного взаимодействия при энергии взаимодействующих частиц $\sim 3 \cdot 10^{14}$ эв.

В проведении данных измерений принимал участие большой коллектив сотрудников Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР и студентов МГУ, которым авторы выражают свою благодарность.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю признательность проф. Н. А. Добротину и Г. Т. Зацепину за ценные советы при постановке и проведении экспериментов и при обсуждении полученных результатов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
22 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Н. Вавилов, С. И. Никольский, Е. И. Тукиш, ДАН, **93**, 133 (1956).
² Л. Н. Кораблев, Приборы и техн. эксп., № 2, **54** (1956). ³ С. П. Добровольский, С. И. Никольский, Е. И. Тукиш, В. И. Яковлев, ЖЭТФ, **31**, 939 (1956). ⁴ О. И. Довженко, Б. А. Нелепо, С. И. Никольский, ЖЭТФ, **32**, № 3 (1957). ⁵ И. А. Ивановская, А. Г. Новиков, ЖЭТФ, **26**, 209 (1955).
⁶ С. И. Никольский, Ю. Н. Вавилов, В. В. Батов, ДАН, **111**, 71 (1956).

Д. Н. ЗУБАРЕВ

К ТЕОРИИ ВИРИАЛЬНЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ ДЛЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 19 IX 1957)

Разложения термодинамических функций по степеням плотности или вириальные разложения были получены Урселлом и Майером ⁽¹⁾ для классической статистики и обобщены Каном и Уленбеком для квантовой статистики ⁽²⁾. В случае классической статистики эти разложения были получены Боголюбовым ⁽³⁾ из цепочек для функций распределения. В квантовой статистике, однако, подобных цепочек нет и удобнее пользоваться методом разложения по степеням активности ⁽⁴⁻⁷⁾.

Получение общего члена для разложения по степеням плотности связано обычно с довольно громоздкими вычислениями комбинаторного или алгебраического характера. Мы дадим простой метод получения разложений по степеням плотности для классической и квантовой статистики, основанный на применении теоремы Коши для обращения разложений плотности в ряд по активности.

Статистическая сумма Ξ для «большого» ансамбля Гиббса, характеризующегося химическим потенциалом μ , равна

$$\Xi = \sum_{N \geq 0} \lambda^N Q_N, \quad \lambda = e^{\mu/\theta}, \quad (1)$$

где Q_N — статистическая сумма канонического ансамбля из N частиц в объеме V ; λ — абсолютная активность; μ — химический потенциал.

Если плотность мала, то в сумме (1) основную роль играют первые члены, и (1) можно рассматривать как разложение по степеням абсолютной активности λ .

С помощью (1) для потенциала $\Omega(\theta, V, \mu)$ получим разложение

$$\Omega = -\theta \ln \Xi = -\theta V \sum_{j \geq 1} b_j \lambda^j, \quad (2)$$

следовательно, давление равно

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \theta \sum_{j \geq 1} b_j \lambda^j. \quad (3)$$

Общий член в (2) легко получить разложением логарифма выражения (1) в ряд:

$$V b_j = \sum_{\{n_l\}} (-1)^{\sum n_l - 1} \left(\sum_l n_l - 1 \right)! \prod_{l \geq 1} \frac{Q_l^{n_l}}{n_l!} \quad (4)$$

(суммирование ведется по всем положительным n_l , удовлетворяющим условию $\sum_l l n_l = j$).

С помощью (2) для среднего числа частиц и средней энергии получим разложения по λ :

$$\bar{N} = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{j \geq 1} V j b_j \lambda^j, \quad (5)$$

$$U = \mu \bar{N} + \Omega - \theta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \theta} \right)_{\mu, V} = \theta \sum_{j \geq 1} V \frac{\partial b_j}{\partial \theta} \lambda^j. \quad (6)$$

Уравнения (3), (5), (6) дают уравнения состояния в параметрической форме. Формулы (2) — (6) хорошо известны.

Для получения явных разложений по степеням плотности для давления и энергии из разложений (3), (6) по степеням активности нужно разрешить уравнение (5) в отношении активности λ в виде ряда по степеням плотности $\frac{1}{v} = \frac{\bar{N}}{V}$ и подставить результаты в (3), (6). Обычно это связано с довольно сложными вычислениями для получения общего члена разложения. В настоящей работе мы разрешим уравнение (5) с помощью интеграла Коши, что сильно упростит вычисления.

Представим уравнение (5) в виде

$$\rho = \lambda f(\rho), \quad (7)$$

определяющем неявным образом функцию $\rho = \rho(\lambda)$.

С помощью теории вычетов нетрудно убедиться, что

$$\frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{x - \rho(\lambda)} \frac{d\lambda}{\lambda}. \quad (8)$$

Контур интегрирования в (8) включает полюса $\lambda = 0$ и $\lambda = \lambda_0$, где λ_0 — корень уравнения $x - \rho(\lambda_0) = 0$.

Соотношение (8) справедливо для произвольной аналитической функции $\rho(\lambda)$, если $\rho(0) = 0$, что имеет место в нашем случае. Действительно, вычет в точке λ_0 равен $\frac{1}{\lambda_0} \frac{1}{(\partial \rho / \partial \lambda)_{\lambda = \lambda_0}} = \frac{f'(x)}{f(x)} - \frac{1}{x}$, а вычет в точке $\lambda = 0$ равен $\frac{1}{x}$.

Из уравнения (8) видим, что функцию $f(x)$ удобно искать в виде

$$f(x) = b_1 e^{\varphi(x)}, \quad (9)$$

где b_1 введено для сохранения размерности

$$b_1 = \frac{Q_1}{V} = \frac{1}{V} \text{Sp } e^{-T(p)/\theta} = \left(\frac{m\theta}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{\Lambda^3}, \quad T(p) = \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}$$

(Λ — порядка длины Де-Бройля частицы с энергией θ).

Тогда уравнение (7) принимает вид

$$\rho = \lambda b_1 e^{\varphi(\rho)}, \quad (10)$$

где

$$\varphi'(x) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{x - \rho(\lambda)} \frac{d\lambda}{\lambda}. \quad (11)$$

Будем искать $\varphi(x)$ в виде ряда

$$\varphi(x) = \sum_{k \geq 1} \beta_k x^k; \quad (12)$$

тогда

$$\sum_{k \geq 1} k \beta_k x^{k-1} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{x - \rho(\lambda)} \frac{d\lambda}{\lambda}. \quad (13)$$

Разлагая подынтегральное выражение в (13) в ряд по $x/\rho(\lambda)$, что возможно, так как $x/\rho(\lambda) < 1$ вследствие того, что полюс λ_0 лежит внутри контура интегрирования, и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях x , получим для β_k

$$k\beta_k = \frac{-1}{2\pi i} \oint [\rho(\lambda)]^{-k} \frac{d\lambda}{\lambda}. \quad (14)$$

Замечая, что

$$[\rho(\lambda)]^{-k} = (b_1\lambda)^{-k} \left\{ 1 + \sum_{l \geq 2} \frac{lb_l}{b_1} \lambda^{l-1} \right\}^{-k}, \quad (15)$$

и разлагая второй множитель в (15) в ряд, получим окончательно

$$\beta_k = \sum_{\{n_l\}} (-1)^{\sum n_l - 1} \frac{(k-1 + \sum_l n_l)!}{k!} \prod_{l \geq 0} \frac{\left(\frac{lb_l}{b_1}\right)^{n_l}}{n_l!} \quad (16)$$

(суммирование по целым положительным числам n_l , удовлетворяющим условию $\sum_l (l-1)n_l = k$). Таким образом мы получаем известное соотношение между майеровскими коэффициентами b_l и β_k . В классической статистике коэффициенты b_l называются приводимыми, а β_k — неприводимыми интегралами. То обстоятельство, что функция (15) есть производящая функция для коэффициентов β_k , было замечено еще Майером ⁽⁵⁾.

Теперь нетрудно получить уравнение состояния обычным методом

$$\frac{p}{\theta} = \sum_{j \geq 1} b_j \lambda^j = \int_0^\lambda \sum_{j \geq 1} j b_j \lambda^{j-1} d\lambda = \int_0^\lambda \frac{\rho(\lambda) d\lambda}{\lambda},$$

откуда, с использованием (10):

$$\frac{p}{\theta} = \int_0^{\rho} \left(1 - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right) d\rho = \rho - \sum_{k \geq 1} k \beta_k \int_0^{\rho} \rho^k d\rho.$$

Окончательно для давления получаем вириальное разложение

$$\frac{p}{\theta} = \rho + \sum_{k \geq 2} B_k \rho^k, \quad (17)$$

где

$$B_k = -\frac{k-1}{k} \beta_{k-1} \quad (18)$$

вириальные коэффициенты.

С помощью (17) легко найти разложение по степеням плотности для средней энергии U . Имеем

$$U = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{\bar{N}, V}, \quad F = \Omega + \mu \bar{N}.$$

Подставляя сюда Ω и \bar{N} из (2) и (5), получим

$$U = \frac{3}{2} \bar{N} \theta + \bar{N} \theta^2 \sum_{k \geq 1} \frac{1}{k+1} \frac{d\beta}{d\theta} \rho^k. \quad (19)$$

Заметим, между прочим, что с помощью (11) уравнение состояния можно записать в виде контурного интеграла

$$\frac{p(\rho)}{\theta} = -\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\lambda}{\lambda} \rho(\lambda) \ln\left(1 - \frac{\rho}{\rho(\lambda)}\right). \quad (20)$$

Вириальные коэффициенты можно получить непосредственно из этого соотношения разложением логарифмической функции в ряд.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
18 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. D. Ursell, Proc. Cambr. Soc., 23, 685 (1927); J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 5, 67 (1937); Д. Майер, М. Геррерт-Майер, Статистическая механика, М.—Л., 1952. ² В. Каhn, G. E. Uhlenbeck, Physica, 5, 399 (1938). ³ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946. ⁴ Р. Фаулер, Э. Гугенгейм, Статистическая термодинамика, М.—Л., 1949. ⁵ J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 10, 629 (1942). ⁶ S. Оно, J. Chem. Phys., 19, 504 (1951). ⁷ J. E. Kilpatrick, J. Chem. Phys., 21, 274 (1953). ⁸ T. Hill, Statistical Mechanics, 1956.

В. И. КОГАН

К ТЕОРИИ УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ПЛАЗМЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 4 XII 1957)

1. В статье изложены результаты теории уширения спектральных линий вследствие штарк-эффекта, учитывающей возмущение излучающего атома электрическим полем совокупности большого числа движущихся заряженных частиц. Только в такой схеме можно строго рассмотреть соотношение статистической и ударной теорий, которое до сих пор исследовалось (для штарк-эффекта) лишь в предположении последовательных столкновений атома с отдельными возмущающими частицами ⁽¹⁻⁴⁾. Эта «бинарная» модель тем менее адекватна явлению, чем больше радиус сил взаимодействия атома и частиц, что не учитывалось ни в ударной теории, ни в ее обобщениях. Между тем, для линейного штарк-эффекта (самого действующего из механизмов уширения) ударная теория дает расходящиеся значения ширины и, особенно, сдвига штарковской компоненты линии ^(1,2), что указывает на неприменимость бинарной схемы к этому случаю*.

2. В предлагаемой теории принимается, что: а) не только ионы, но и электроны можно описывать классически; б) распределение их в пространстве является случайным при данной средней плотности; в) возмущающее поле однородно; г) воздействие его на атом — адиабатическое. При этих допущениях производится фурье-разложение цуга волн, излучаемого возмущаемым эквивалентным осциллятором, что и дает форму любой штарковской компоненты в классически-адиабатическом приближении.

Введем обозначения: ω_0 — невозмущенная, ω — наблюдаемая частоты; $\chi(t)$ — мгновенный сдвиг частоты эквивалентного осциллятора; $E(t)$ — возмущающее поле; T — температура плазмы; N — плотность ионов (и электронов); $f_i(v)$ и $f_e(v)$ — максвелловские распределения их скоростей; $v_{0i} \equiv (2kT/m_i)^{1/2}$, $v_{0e} \equiv (2kT/m_e)^{1/2}$; α и β — постоянные линейного и квадратичного штарк-эффектов, определенные равенствами $\chi_{\text{лин}} = \alpha e^{-1} |E|$, $\chi_{\text{кв}} = \beta e^{-2} E^2$. При всех предельных переходах подразумевается $N = \text{const}$.

3. Упомянутое фурье-разложение дает следующее распределение интенсивности некоторой штарковской компоненты:

$$I(\omega) = \pi^{-1} \text{Re} \int_0^{\infty} \exp[-i(\omega - \omega_0)\tau] \varphi(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где для линейного штарк-эффекта

$$\varphi(\tau) = \lim_{M \rightarrow \infty} \int \dots \int \prod_{a=1}^M \left(\frac{1}{8\pi^3} d\vec{\tau}_a d\vec{\chi}_a e^{i\sigma_a + i\vec{\chi}_a \vec{\sigma}_a} \right) \exp[-NC(\vec{\chi}_1, \dots, \vec{\chi}_M; \tau)], \quad (2)$$

$$C(\dots) = \iiint \left\{ 1 - \cos \left[\frac{\alpha \tau}{M} \sum_{a=1}^M \vec{\chi}_a \frac{(\vec{r}_0 + a\vec{v}\tau/M)}{|\vec{r}_0 + a\vec{v}\tau/M|^3} \right] \right\} [f_i(\vec{v}) + f_e(\vec{v})] d\vec{v} d\vec{r}_0 \quad (3)$$

* Игнорирование же расходящегося сдвига на основании симметричности линии в целом (1) недопустимо, так как именно сдвигами компонент определяется ее эффективная ширина.

(интегрирование — по всему пространству соответствующих переменных). Для квадратичного штарк-эффекта φ отличается от (2) только заменой σ_a на σ_a^2 , а C от (3) — заменой $\alpha\tau/M$ на $(9\tau/M)^{1/2}$.

4. При учете только ионов получаем из (1)–(3) для достаточно больших значений безразмерного параметра $h_i \equiv N(\alpha/v_{0i})^3$ или $(\omega - \omega_0)$:

$$I_{h_i}(\omega) = (\Delta\omega_0)^{-1} \{ \mathcal{H}[(\omega - \omega_0)/\Delta\omega_0] + h_i^{-2/3} S[(\omega - \omega_0)/\Delta\omega_0] \}, \quad (4)$$

где $\Delta\omega_0 \equiv 2,60\alpha N^{2/3}$, \mathcal{H} — функция Хольцмарка ^(1,5),

$$S(x) = (128\pi^2)^{-1} (15/4)^{5/3} x^{-5} \int_0^\infty e^{-(y/x)^{3/2}} [(192 - 42y^2) \cos y + (111y - 12y^3 - 192y^{-1} - 5x^{3/2}y^{-1/2}) \sin y] dy. \quad (5)$$

Функция S характеризуется следующей таблицей:

x	0,0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
$S(x) \cdot 10^2$	-3,66	-3,45	-3,29	-2,66	-1,67	-0,589	+0,376	1,09	1,50	1,64
x	2,0	2,4	2,8	3,2	3,4	3,8	4,2	4,6	5,0	$\rightarrow \infty$
$S(x) \cdot 10^4$	134	80,8	37,9	13,0	5,86	-1,60	-3,95	-4,23	-3,71	-447 $x^{-7/2}$

«Обобщенное» статистическое приближение (4) дополняет обычное поправкой на тепловое движение ионов. Для $h_i \gg 1$ теория Хольцмарка справедлива при $\omega - \omega_0 \gg N^{1/3}v_{0i}$, т. е. почти на всем контуре компоненты (вычисление $I(\omega)$ в области $\omega - \omega_0 \lesssim N^{1/3}v_{0i}$ не окончено), а для $h_i \ll 1$ — на далеком крыле, при $\omega - \omega_0 \gg v_{0i}^2\alpha^{-1}$, где (4) принимает вид

$$I(\omega) = 2\pi\alpha^{3/2}N(\omega - \omega_0)^{-5/2} [1 - 5/64 v_{0i}^2\alpha^{-1}(\omega - \omega_0)^{-1}]. \quad (6)$$

Формула (6) совпадает с результатом бинарного расчета ⁽⁶⁾ для крыла линии и возмущения вида $\kappa(t) \sim [r(t)]^{-n}$, если в этом результате положить $n = 2$ и усреднить его по скоростям.

5. Для малых значений h_i («квазибинарный» случай) получаем

$$I_{h_i}(\omega) = \alpha v_{0i}^{-2} F_{h_i}[(\omega - \omega_0 - \lambda_1 \Delta\omega_0) \alpha v_{0i}^{-2}], \quad (7)$$

где $\lambda_1 = 3,41$ — первый момент распределения Хольцмарка,

$$F_{h_i}(x) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \int_0^\infty \exp \left[-ixy + h_i B\left(\frac{1}{y}\right) \right] dy, \quad (8)$$

$$B(t) = 4\pi^{1/2} \left[0,444t^{-3} - 0,96it^{-2} - 1,33t^{-3/2}e^{i\pi/4} \int_0^z K_0(x) dx + 2,67it^{-2}K_0(z) - 5,92it^{-2}K_0(1,83z) - 1,33t^{-3/2}e^{i\pi/4}(1 - 2it^{-1})K_1(z) - 3,24t^{-5/2}e^{3\pi i/4}K_1(1,83z) \right] \quad (9)$$

(K_0, K_1 — функции Макдональда; $z \equiv 2\sqrt{t}e^{-i\pi/4}$). За недостатком места мы не приводим таблиц функции $F_{h_i}(x)$. При $(\omega - \omega_0 - \lambda_1 \Delta\omega_0) \gg v_{0i}^2\alpha^{-1}$ (7) принимает вид (6); следовательно, квазибинарное и обобщенное статистическое приближения не вполне альтернативны. При $|\omega - \omega_0 - \lambda_1 \Delta\omega_0| \ll v_{0i}^2\alpha^{-1}$ (преобладающая, «квазиударная» часть компоненты) имеем

$$F_{h_i}(x) \approx \pi^{-1} \int_0^\infty \cos[(x + \pi^{1/2}h_i)y] \exp[-2\pi^{5/2}h_i y \ln(0,520y)] dy \quad (10)$$

соответствующее $I_{h_i}(\omega)$ по (7). Сдвиг максимума кривой (7), (10) равен $\omega - \omega_0 \approx \lambda_1 \Delta\omega_0$, а ширина его $\sim N\alpha^2 v_{0i}^{-1} \ll \Delta\omega_0$. При $v_{0i} \rightarrow \infty$ имеем $I_{h_i}(\omega) \rightarrow \delta(\omega - \omega_0 - \lambda_1 \Delta\omega_0)$, т. е. статический сдвиг компоненты, отвечающий усредненному по хольцмарковскому распределению полю $\bar{E} = \lambda_1 \cdot 2,60eN^{2/3}$.

Итак, при $h_i \ll 1$ действие совокупности движущихся ионов сводится (в рамках адиабатической модели), в основном, к «статическому» штарковскому расщеплению линии средним полем, сопровождаемому ударным уширением компонент. Главный эффект — расщепление — можно получить и непосредственно: точно — если обобщить приведенное в ^(1,2) правило вычисления сдвига, а по порядку величины — если вместо произвольного отбрасывания расходящегося сдвига компоненты в ударной теории ^(1,2) обрезать соответствующий интеграл на расстояниях $\sim N^{-1/3}$ (учет взаимной компенсации влияния более далеких пролетов). Основной качественный результат состоит в том, что эффективная ширина линии в целом при $h_i \ll 1$ определяется той же зависимостью, что и при $h_i \gg 1$. $\delta\omega \sim \bar{\alpha} N^{2/3}$ ($\bar{\alpha}$ — некоторая эффективная штарковская постоянная линии) — вопреки существующей (ударной) теории, согласно которой $\delta\omega \sim N(\bar{\alpha})^2 v_{0i}^{-1}$.

6. Результат п. 5 указывает на необоснованность обычного утверждения о малости уширяющего влияния электронов по сравнению с ионами при линейном штарк-эффекте. Учтем поэтому в (3) и «электронное» слабое. При $h_i \gg h_e \gg 1$ или $h_e \ll h_i \ll 1$ ($h_e \equiv N(\alpha/v_{0e})^3$) $I(\omega)$ получается заменой N на $2N$ в результатах пп. 4 и 5. Наиболее интересен случай $h_i \gg 1$, $h_e \ll 1$. Ввиду грубости нашей схемы в применении к электронам ограничимся предельным случаем $v_{0i} = 0$, $v_{0e} = \infty$, что дает

$$\begin{aligned} I(\omega) &\equiv 0 && \text{при } \omega - \omega_0 \leq \lambda_1 \Delta\omega_0, \\ I(\omega) &= (\Delta\omega_0)^{-1} L[(\omega - \omega_0)/\Delta\omega_0] && \text{при } \omega - \omega_0 \geq \lambda_1 \Delta\omega_0, \end{aligned} \quad (11)$$

где функция L выражается сложным образом через \mathcal{H} ; табуляция дает:

x	3,41	3,42	3,46	3,52	3,58	3,64	3,76	4,0	4,4	5,0	6,0	8,0	10	20	50
$L(x) \cdot 10^3$	0	245	510	673	745	780	754	616	380	203	80	19	8,5	1,9	0,1

Кривая (11) является грубо результатом наложения двух эффектов — «электронного» сдвига и «ионного» уширения. При $\omega - \omega_0 \gg \lambda_1 \Delta\omega_0$ (11) сводится к главному члену (6), а при $\omega - \omega_0 \leq \lambda_1 \Delta\omega_0$ отличие (11) от формулы Хольцмарка очень велико. Конечно, широкий провал во внутренней области в действительности должен быть в значительной мере заполненным — прежде всего, вследствие резкой неадиабатичности воздействия электронов на атом, приводящей к «перемешиванию» штарковских компонент. В целом результат п. 6 является качественным указанием на то, что роль электронов в уширении линий водорода сравнима с ролью ионов.

7. Для квадратичного штарк-эффекта достаточно учесть возмущающие частицы одного сорта. При $v_0 \rightarrow 0$ получаем соответствующую формулу Хольцмарка. В наиболее же интересном «бинарном» случае $g = N\beta/v_0 \ll 1$

$$I(\tau) \approx \exp \left\{ -2\pi N \int f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dz \left[1 - \exp \left(i\beta \int_0^\tau [\rho^2 + (z + vt)^2]^{-2} dt \right) \right] \right\}.$$

Этот результат совпадает с получаемым при формальном применении к рассматриваемому случаю ($\kappa_j = \beta r_j^{-4}$) теории Ленца — Андерсона ^(7,3), основанной на «скалярном» сложении возмущений от отдельных частиц: $\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 + \dots$. Это естественно, ибо при $g \ll 1$ среднее число возмущающих частиц внутри веископфовского радиуса мало, так что характер сложения возмущений не играет роли. Итак, «скалярная» теория ^(7,3) (строго справедливая только для случая $\kappa_j \sim r_j^{-6}$ и неприменимая к случаю $\kappa_j \sim r_j^{-2}$) для $\kappa_j \sim r_j^{-4}$ эквивалентна бинарному приближению излагаемой «векторной»,

т. е. основанной на сложении полей, теории. При $\omega - \omega_0 \gg v_0^{1/2} \beta^{-1/2}$ (крыло) для $I(\omega)$ получается статистическая формула, а при $\omega - \omega_0 \ll v_0^{1/2} \beta^{-1/2}$ и далее «влево» (преобладающая часть линии) — ударная формула, совпадающая с обычной при учете того, что $\bar{v}^{1/2} = 1,02 v_0^{1/2}$. По форме «отрицательного» (малоинтенсивного) крыла см. (3).

Анализ показывает, что даже при $g \ll 1$ бинарное приближение а, значит, и ударная теория, строго говоря, несправедливы вблизи максимума $I(\omega)$: здесь играет роль одновременное действие многих частиц.

8. Обсудим законность допущений п. 2 (все оценки относятся к водороду; n — главное квантовое число верхнего уровня; всюду N — в см⁻¹; T — в эв). Допущение а), по-видимому, справедливо при $T \gg 13,5 n^2$ (см. (8)); б) справедливо, как следует из (9), при $T \gg 2 \cdot 10^{-5} N^{1/2}$; в) существенно лишь для квадратичного штарк-эффекта (2). Для линейного же эффекта серьезным ограничением изложенной теории является допущение г). В «статистической» области адиабатическое приближение законно (1,2); поэтому результаты п. 4 (и п. 5 для крыла) количественно надежны. В «квазиударной» же области условие адиабатичности нарушается. Правда, для ионов эффект неадиабатичности в значительной мере компенсируется эффектом вращения излучающего атома (10); поэтому соответствующие результаты п. 5 качественно справедливы. Но для электронов эффективные времена пролета ρ/v_e уже не только малы по сравнению с $(\omega - \omega_0)^{-1}$ (обычный критерий неадиабатичности), но и сравнимы с периодом обращения электрона в возбужденном атоме (11). Полагая $\rho_{\text{эфф}} \sim (e/\bar{E})^{1/2}$, находим, что эти времена сравниваются при $T^{1/2} N^{1/2} n^3 \sim 3 \cdot 10^7$. Учет этого эффекта явно выходит за рамки нашей теории, так что результат п. 6 имеет не более чем качественный смысл. Следует, однако, подчеркнуть, что в п. 6 учтено одновременное действие многих «далеких» электронов (эффект $\sim N^{3/2}$), тогда как существующие (в том числе и квантовые) теории ударного уширения электронами (см. (4)) носят чисто бинарный характер, т. е. учитывают влияние лишь ближайших электронов (эффект $\sim N/v_{0e}$)*. Сказанное дает основание считать, что эти теории не описывают главного ($\sim N^{3/2}$) эффекта электронного уширения.

Из пп. 4 и 5 следует, что при $h_i > 0,004$ влияние ионов является, в основном, статистическим, а при $h_i < 0,004$ — квазиударным. Равенство $h_i = 0,004$ отвечает следующему: $T \approx 1 \cdot 10^{-11} (\bar{\alpha})^2 N^{1/2}$, значения $\bar{\alpha}$ для балмеровских линий см. в (1). Ширина линии в хольцмарковском случае равна $\delta\omega$ (сек⁻¹) $\approx 15,6 \bar{\alpha} N^{1/2}$; в квазиударном случае $\delta\omega \approx 17,7 \bar{\alpha} N^{1/2}$ с учетом электронов (по (11)) $\delta\omega \approx 23 \bar{\alpha} N^{1/2}$.

Приношу глубокую благодарность акад. М. А. Леонтовичу за ценные советы и обсуждение, Г. И. Бирюк — за проведение численных расчетов и проф. В. С. Фурсову, И. И. Собельману, проф. Д. А. Франк-Каменецкому, проф. С. Ю. Лукьянову — за обсуждение результатов.

Московский инженерно-физический институт

Поступило
3 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Унзольд, Сборн. Современные проблемы астрофизики и физики Солнца, ИЛ 1951. ² И. И. Собельман, Усп. физ. наук, **54**, 551 (1954). ³ S. Ch'en, M. Takeo, Rev. Mod. Phys., **29**, 20 (1957). ⁴ R. Breen, Rev. Mod. Phys., **29**, 94 (1957). ⁵ С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947. ⁶ T. Holstein, Phys. Rev., **79**, 744 (1950). ⁷ W. Lenz, Zs. f. Phys., **80**, 423 (1933). ⁸ H. Margenau, B. Kivel, Phys. Rev., **98**, 1822 (1955). ⁹ G. Ecker, Zs. f. Phys., **148**, 593 (1957). ¹⁰ L. Spitzer, Phys. Rev., **58**, 348 (1940). ¹¹ G. J. Odgers, Astrophys. J., **110**, 444 (1952). ¹² И. И. Собельман, Оптика и спектроскопия, **1**, 617 (1956).

* Теория (12) также, по существу, эквивалентна бинарному приближению.

Б. М. СТЕПАНОВ

ЗАМЕЧАНИЕ ПО ПОВОДУ ДИСПЕРСИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ РАССЕЯНИЯ π -МЕЗОНОВ НА НУКЛОНАХ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 10 IX 1957)

Основой для вывода дисперсионных соотношений является, как хорошо известно, условие причинности в той или иной форме. При рассмотрении процессов рассеяния π -мезонов на нуклонах ⁽¹⁾ обычно предполагается, что π -мезон является элементарной частицей, поведение которой на бесконечности описывается операторами порождения и уничтожения псевдоскалярного поля. Высказывалось утверждение, что такое предположение не только достаточно, но и необходимо для вывода дисперсионных соотношений. Ниже будет показано, что это не так. Именно, мы предположим, что элементарной частицей, удовлетворяющей условию локальности, является нуклон, а относительно π -мезона таких предположений делать не будем, т. е. под π -мезоном будем понимать некоторый связанный комплекс в смысле ⁽¹⁾. Приняв такое предположение, мы докажем, что оно достаточно для получения дисперсионных соотношений.

В соответствии с сказанным рассмотрим амплитуду перехода

$$S(\omega, p; \omega', p') = (2\pi)^3 \langle \Phi_{q', p'}^\bullet a_s^+ (p') S a_s (p) \Phi_{q, p} \rangle,$$

где a и a^+ — операторы порождения и уничтожения нуклона. Определим спинорные токи соотношениями

$$j(x) = i \frac{\delta S}{\delta \Psi(x)} \dot{S}; \quad \bar{j}(x) = i \frac{\delta S}{\delta \bar{\Psi}(x)} \dot{S}.$$

Тогда с помощью обычной процедуры, используя технику варьирования по спинорному полю (см., например, ⁽¹⁾), находим

$$S(\omega, p; \omega', p') = \\ = i (2\pi)^4 \delta(q' + p' - q - p) \bar{u}_v(p) M(q, p, i; q', p', i' \frac{p' + p}{2}) \gamma^0 u_v(p),$$

где

$$M\left(q, p, i; q', p', i'; \frac{p' + p}{2}\right) = \\ = i \int \exp\left[-i \frac{p' + p}{2} x\right] \theta(x^0) \left\{ F(q, p, i; q', p', i'; x) + \mathbb{F} F(q, p, i; q', p', i'; -x) \right\} dx, \\ F_{\alpha, \beta}(q, p, i; q', p', i'; x) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{(n)} \int d\mathbf{l} \langle \Psi_{q', p'} J_{\alpha, i}(0) \Psi_{l, n} \rangle \langle \Psi_{l, n} J_{\beta, i}(0) \Psi_{q, p} \rangle \times \\ \times \exp\left[-i \left(q_n^0 - \frac{q'^0 + q^0}{2}\right) x^0 + i \left(1 - \frac{q' + q}{2}\right) x\right].$$

Положим $M = D' + iA'$; тогда оказывается, что в системе отсчета $\mathbf{q} + \mathbf{q}' = 0$, в которой $\mathbf{p} + \mathbf{p}' = 2\lambda\mathbf{e}$, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{e} = 0$, $p^0 = E$, величины D' и A' будут связаны дисперсионными соотношениями обычного вида с интеграцией по E от 0 до ∞ . Легко убедиться, что полные величины $D = \bar{u}D'\gamma^0 u$ и $A = \bar{u}A'\gamma^0 u$ будут связаны теми же дисперсионными соотношениями. Рассмотрим для примера соотношение

$$\begin{aligned} & \mathfrak{S}_e(1 - \mathfrak{P})D(E) - \mathfrak{S}_e(1 - \mathfrak{P})D(E_0) = \\ &= \frac{\mathfrak{S}}{\pi} \int_0^\infty 2E' \frac{E^2 - E_0^2}{(E'^2 - E^2)(E'^2 - E_0^2)} \mathfrak{S}_e(1 - \mathfrak{P})A(E') dE'. \end{aligned} \quad (1)$$

Все остальные соотношения рассматриваются совершенно аналогично.

Чтобы привести соотношение (1) к обычному виду, достаточно выполнить в нем преобразование Лорентца от введенной системы отсчета к системе Брейта:

$$q \rightarrow Q = Lq, \quad q' \rightarrow Q' = Lq', \quad p \rightarrow P = Lp, \quad p' \rightarrow P' = Lp', \quad (2)$$

где $\mathbf{P} + \mathbf{P}' = 0$. Легко видеть, что преобразование (2) приводит к следующей замене переменных:

$$\mathbf{q} = -\mathbf{P}; \quad \mathbf{Q} = \Lambda\mathbf{e} - \mathbf{P}; \quad \mathbf{Q}' = \Lambda\mathbf{e} + \mathbf{P}; \quad \Lambda = -\frac{V\mu^2 + \mathbf{q}^2}{V\mu^2 + \mathbf{q}^2} \lambda.$$

Переменная интеграции E заменяется новой переменной $\mathcal{E} = Q^0$, причем

$$E = \frac{\sqrt{M^2 + \mathbf{P}^2}}{V\mu^2 + \mathbf{P}^2} \mathcal{E}.$$

Кроме того, имеем

$$\begin{aligned} & S(Q, P, p, v, i; Q', P', p', v', i') = \\ &= \sum_{(v'', v''')} \hat{Z}_{v, v''}^*(L; p) Z_{v', v'''}(L; p') S(q, p, p, v'', i; q', p', v''', i'). \end{aligned}$$

Свойства введенной матрицы Z проще всего установить, если рассмотреть амплитуду рассеяния вперед, которая пропорциональна лорентц-инвариантному полному эффективному сечению. Таким образом находим, что $\hat{Z}\hat{Z}$ пропорционально единичной матрице, причем коэффициент пропорциональности зависит от способа нормировки спиноров $u(p)$. Вклад от связанного состояния в соотношении (1) находится с помощью следующих выражений для вертексных частей:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{q', p'}^* J_{\alpha, i}(0) \Psi_{p, s''} \rangle &= g \{ \gamma^5 u_{v''}(p) \}_\alpha \bar{c}_{i', i''}^{\rho'}; \\ \langle \bar{\Psi}_{p, s''} J_{\beta, i'}(0) \Psi_{q, p} \rangle &= g \{ \bar{u}_{v''}(p) \gamma^5 \}_\beta \bar{c}_{i'', i'}^{\rho}. \end{aligned} \quad (3)$$

Легко найти также явный вид матрицы Z , соответствующей преобразованию (2). Ввиду громоздкости мы его не приводим.

Преобразуя соотношения (1) с помощью L и Z , а также учитывая (3), приводим после простых, но несколько громоздких выкладок соотношение (1) к стандартному виду. Таким образом полностью доказано, что предположение об элементарности π -мезона не является обязательным для вывода дисперсионных соотношений. Предположение об элементарности нуклона также является достаточным.

Выражаю благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за постановку задачи, а также Д. В. Ширкову за ценную дискуссию.

Поступило
9 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, М., 1957.

Б. А. ТРУБНИКОВ

ИЗЛУЧЕНИЕ ПЛАЗМЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 10 IX 1957)

1. В работе рассматривается излучение плазмы, обусловленное вращением электронов в однородном магнитном поле. Спектр излучения быстрого электрона, движущегося в магнитном поле, состоит, как известно (^{1, 2}), из отдельных линий — гармоник. Имея в виду применения к радиоастрономии Солнца и Галактики, мы ограничимся рассмотрением высоких обертонов спектра, причем вещественные части показателей преломления среды будем полагать равными единице, что, очевидно, справедливо для достаточно высоких частот. Распределение электронов по импульсам предполагается изотропным:

$$dN = f(|\mathbf{p}|) d\mathbf{p} = N(E) dE \frac{dO_p}{4\pi}. \quad (1)$$

Определив по известной общей формуле векторный потенциал \mathbf{A}_ω поля, создаваемого электроном, для случая движения по винтовой линии найдем распределение интенсивности излучения ($\tilde{\beta} \equiv \mathbf{v}/c$):

$$\frac{dJ(\theta)}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi c} \sum_1 \left[\left(\frac{\cos \theta - \beta_{||}}{\sin \theta} \right)^2 J_n^2 + \beta_{\perp}^2 J_n'^2 \right] \delta[n\omega_0 - \omega(1 - \beta_{||} \cos \theta)]. \quad (2)$$

Здесь $J_n \equiv J_n\left(\frac{\omega}{\omega_0} \beta_{\perp} \sin \theta\right)$, J_n' — функции Бесселя и их производные; $\omega_0 = \left| \frac{eH_0}{mc} \right| \sqrt{1 - \beta^2}$ — частота вращения электрона по спирали; θ — угол между направлением излучения и магнитным полем \mathbf{H}_0 . Для простоты в дальнейшем ограничимся случаем $\theta = \pi/2$.

Тогда нетрудно установить, что член с J_n^2 в формуле (2) соответствует излучению линейно поляризованных (только при $\theta = \pi/2$!) волн с $\mathbf{E}_{\sim} \parallel \mathbf{H}_0$ («обыкновенная» волна)

$$\gamma_{1(||)} \equiv \frac{dJ_{(||)}(\pi/2)}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi c} \sum_1 \beta_{||}^2 J_n^2(n\beta_{\perp}) \delta(n\omega_0 - \omega). \quad (3)$$

Второе слагаемое дает излучение волн, у которых $\mathbf{E}_{\sim} \perp \mathbf{H}_0$ («необыкновенная» волна):

$$\gamma_{1(\perp)} \equiv \frac{dJ_{(\perp)}(\pi/2)}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi c} \sum_1 \beta_{\perp}^2 J_n'^2(n\beta_{\perp}) \delta(n\omega_0 - \omega). \quad (4)$$

После усреднения этих формул по направлениям скоростей электронов получим

$$\bar{\gamma}_{1(||, \perp)} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi c} \sum_1 S_n^{(||, \perp)}(\gamma) \delta\left(\frac{n\Omega}{\gamma} - \omega\right), \quad (5)$$

где

$$\Omega = \left| \frac{eH_0}{mc} \right|, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{E}{mc^2}, \quad (6)$$

$$S_n^{(1)}(\gamma) = \frac{1}{4\pi} \oint \beta_{\perp}^2 J_n^2(n\beta_{\perp}) dO_p, \quad S_n^{(\perp)}(\gamma) = \frac{1}{4\pi} \oint \beta_{\perp}^2 J_n'^2(n\beta_{\perp}) dO_p.$$

При больших $n \gg 1$ для этих интегралов можно получить приближенные выражения двух типов:

$$\text{при } \frac{n}{\gamma^3} \gg 1 \quad S_n^{(1, \perp)}(\gamma) = \frac{e^{2n/\gamma}}{4n V \pi n \gamma} \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right)^n \left\{ \frac{\gamma^2-1}{2n/\gamma}, 1 \right\}; \quad (7)$$

$$\text{при } n \gg 1, \gamma \gg 1 \quad S_n^{(1, \perp)}(\gamma) = \frac{1}{4n\pi\gamma^2 V \sqrt{3}} \left[\int_{(2n/3\gamma^3)}^{\infty} K_{3/2}(t) dt \mp K_{3/2}\left(\frac{2n}{3\gamma^3}\right) \right]. \quad (8)$$

Рассмотрим применения полученных формул.

2. Для нерелятивистских и слабoreлятивистских температур плазмы излучение высоких обертонов представляет интерес лишь при больших размерах системы, когда оказываются запертыми начальные гармоники спектра. Подобные условия осуществляются, например, в солнечной короне. Найдем излучение слоя плазмы толщины a , для чего воспользуемся обычной формулой:

$$I_{\omega}^{(i)} = \frac{\eta_{\omega}^{(i)}}{\alpha_{\omega}^{(i)}} \left(1 - \exp \left[- \int_0^a \alpha_{\omega}^{(i)} ds \right] \right) \quad (9)$$

(i — поляризация). Здесь $\eta_{\omega}^{(i)}$ — излучательная способность единицы объема плазмы; $\alpha_{\omega}^{(i)}$ — коэффициент поглощения. Его можно вычислить следующим образом. Функцию распределения электронов будем считать максвелловской $f = c \exp(-E/T)$; тогда, пользуясь законом Кирхгофа, можно найти

$$\alpha_{\omega}^{(i)} = \frac{\eta_{\omega}^{(i)}}{I_0} = \frac{4\pi}{I_0} \int_0^{\infty} \bar{f} \bar{\gamma}_{11}^{(i)} p^2 dp, \quad (10)$$

где $I_0 = \omega^2 T / 8\pi^3 c^2$ — равновесный поток Релея — Джинса. Отсюда, используя для $\bar{\gamma}_{11}^{(i)}$ формулы (5) и (7), получаем (при $\mu \equiv mc^2/T \gg 1$)

$$\alpha_{\omega}^{(1, \perp)} = \left(\frac{\omega_{\lambda}^2}{c\Omega} \right) \frac{\mu^{5/2} e^{2x}}{2^{3/2} x^{5/2}} \sum_{n \geq x} e^{-\mu \left(\frac{n}{x} - 1 \right)} \sqrt{\left(\frac{n}{x} \right)^2 - 1} \left(\frac{n/x-1}{n/x+1} \right)^n \left\{ \frac{(n/x)^2-1}{2x}, 1 \right\}, \quad (11)$$

где $\omega_{\lambda}^2 = 4\pi Ne^2/m$, $x = \omega/\Omega$, N — плотность электронов.

При вычислении «оптической толщины» $\int \alpha ds$ нам придется интегрировать α по различным участкам плазмы, в которых магнитное поле может иметь различную величину (направление \mathbf{H} считаем постоянным). Это эквивалентно усреднению по значениям $|H|$, что вместе с доплеровским уширением приведет к размытию отдельных линий поглощения. Поэтому спектр можно будет рассматривать как сплошной, понимая под H_0 среднее поле. Тогда ряд в формуле (11) можно заменить интегралом, который при $\mu \gg 1$, $x \gg 1$ находим методом перевала. В результате получим формулу

$$\alpha_{\omega}^{(1, \perp)} \cong \left(\frac{\omega_{\lambda}^2}{c\Omega} \right) \frac{V \pi \mu}{4} (\varepsilon^2 - 1)^{3/2} \frac{\mu^2}{x^2} e^{\mu - \frac{2x}{\varepsilon^2 - 1}} \left\{ \frac{\varepsilon^2 - 1}{2x}, 1 \right\}, \quad (12)$$

где ε следует определять из уравнения

$$\frac{2\varepsilon}{\varepsilon^2 - 1} - \ln \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} = \frac{\mu}{x}. \quad (13)$$

В предельных случаях имеют место приближения:

$$\text{при } \frac{x}{\mu} \ll 1 \quad \alpha_{\omega}^{(\perp, \perp)} \cong \left(\frac{\omega_{\lambda}^2}{c\Omega} \right) \sqrt{\frac{\pi}{4} \mu e \left(\frac{ex}{2\mu} \right)^{x-1/2} \left\{ \frac{1}{\mu}, 1 \right\}}; \quad (14)$$

$$\text{при } x = \frac{9x}{2\mu} \gg 1$$

$$\alpha_{\omega}^{(\parallel, \perp)} \cong \left(\frac{\omega_{\lambda}^2}{c\Omega} \right) \frac{3}{2} \sqrt{\pi \mu} \frac{\exp \left\{ -\mu \left[x^{1/3} - 1 + \frac{9}{20x^{1/3}} \right] \right\}}{x} \left\{ \frac{1}{\mu x^{1/3}}, 1 \right\}. \quad (15)$$

В обоих случаях «необыкновенная» волна (\perp) поглощается значительно сильнее «обыкновенной» (\parallel), что должно привести к поляризации излучения.

Полный поток, выходящий из плазмы, можно оценить по формуле:

$$W^{(i)} = \int_0^{\infty} I_0 (1 - e^{-\alpha a}) d\omega \approx \int_0^{\omega_{\max}} I_0 d\omega = \frac{\omega_{\max}^3 T}{8\pi^3 c^2 \cdot 3}, \quad (16)$$

где ω_{\max} определяется соотношением $\alpha a \approx 1$.

В условиях солнечной короны можно положить для оценки $H \sim 10$ гаусс, $N \sim 10^7 \text{ см}^{-3}$, $a \sim r_{\odot} \sim 7 \cdot 10^{10} \text{ см}$, $T \sim 100 \text{ эв}$. Пользуясь формулой (14), найдем $x_{\max} = \omega_{\max} / \Omega \approx 4$, т. е. запертыми оказываются примерно первые четыре гармоники.

3. Рассмотрим случай ультрарелятивистских энергий электронов, когда для интегралов $S_n^{(i)}(\gamma)$ справедлива формула (8). Спектр излучения в этом случае можно рассматривать как непрерывный, и из формул (5) и (8) получим:

$$\bar{\eta}_{\perp}^{(\parallel, \perp)} \cong \frac{e^2 \omega^2}{2\pi c} \frac{\gamma}{\Omega} (S_n^{(\parallel, \perp)}(\gamma)) \Big|_{n=\frac{\omega}{\Omega \gamma}} = A \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right) \left[\int_{(\omega/\omega_c)}^{\infty} K_{s/3}(t) dt \mp K_{2/3} \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right) \right], \quad (17)$$

где частота $\omega_c = \frac{3}{2} \Omega \left(\frac{E}{mc^2} \right)^2$ и постоянная $A = \frac{e^2 \Omega V^3}{16\pi^2 c}$.

Сложив интенсивности излучения обеих поляризаций, найдем полную интенсивность

$$\bar{\eta}_{\perp} \left(\frac{\pi}{2} \right) = \bar{\eta}_{\perp}^{(\perp)} + \bar{\eta}_{\perp}^{(\parallel)} = A \cdot 2 \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right) \int_{(\omega/\omega_c)}^{\infty} K_{s/3}(t) dt. \quad (18)$$

Функция (18) рассматривалась ранее и была табулирована в (3), она имеет максимум при $\omega / \omega_c = 0,3$. Степень поляризации излучения, создаваемого электронами одной энергии E , находим из (17):

$$\rho_e^* \left(\frac{\pi}{2} \right) = \frac{\bar{\eta}_{\perp}^{(\perp)} - \bar{\eta}_{\perp}^{(\parallel)}}{\bar{\eta}_{\perp}^{(\perp)} + \bar{\eta}_{\perp}^{(\parallel)}} = \frac{K_{s/3}(\omega / \omega_c)}{\int_{(\omega/\omega_c)}^{\infty} K_{s/3}(t) dt} = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{при } \omega \ll \omega_c, \\ 1 - \frac{2\omega_c}{3\omega} & \text{при } \omega \gg \omega_c. \end{cases} \quad (19)$$

Если предположить, что энергетический спектр электронов имеет степенной характер $N(E) = K/E^{\nu}$, то можно найти излучательную способность единицы объема плазмы:

$$\eta_{\omega}^{(i)} = \int_0^{\infty} N(E) \bar{\eta}_{\perp}^{(i)} dE = \text{const} \cdot \omega^{-(\nu-1)/2}. \quad (20)$$

Для степени поляризации при этом получим:

$$\rho_{\nu} \left(\frac{\pi}{2} \right) = \frac{\eta_{\perp}^{(\perp)} - \eta_{\perp}^{(\parallel)}}{\eta_{\perp}^{(\perp)} + \eta_{\perp}^{(\parallel)}} = \frac{\int_0^{\infty} (dE) E^{-\nu} \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right) K_{s/3} \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)}{\int_0^{\infty} (dE) E^{-\nu} \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right) \int_{(\omega/\omega_c)}^{\infty} K_{s/3}(t) dt} = \frac{\nu+1}{\nu+7/3}. \quad (21)$$

Таким образом, степень поляризации оказывается связанной с видом спектра.

Как известно, недавно была обнаружена почти 100%-я поляризация оптического излучения Крабовидной туманности, что подтверждает предположение И. С. Шкловского⁽⁴⁾ о магнитно-тормозном механизме ее свечения, обусловленного релятивистскими электронами, движущимися в турбулентных магнитных полях. Для спектра, усредненного по всей туманности, обычно полагают $\eta \sim \omega^{-1}$, что соответствует $\nu = 3$. Тогда из (21) находим максимально возможную степень поляризации $\rho = 75\%$. Поскольку в отдельных участках туманности наблюдаются более высокие степени поляризации, спектр, излучаемый этими областями, должен спадать более круто. С другой стороны, обнаружение степени поляризации, весьма близкой к 100% (что возможно по формуле (19) лишь при $\omega_c \ll \omega$), заставляет несколько уменьшить энергии электронов, необходимые для объяснения наблюдаемых частот, по сравнению с энергиями, которые обычно определяют из соотношения $\omega_c \sim \omega$ (при 99% — на порядок).

Оговоримся, что эти соображения справедливы лишь при условии изотропности распределения электронов по импульсам.

Учтем теперь наличие поглощения. Воспользовавшись принципом детального равновесия, находим коэффициент поглощения формулу

$$\alpha_{\omega}^{(i)} = \frac{8\pi^3 c^2}{\omega^2} \int \frac{f(E) - f(E + h\omega)}{h\omega} \eta_1^{(i)} dp. \quad (22)$$

В случае малых энергий квантов

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(E) - f(E + h\omega)}{h\omega} = -\frac{\partial f}{\partial E}, \quad \alpha_{\omega}^{(i)} = \frac{8\pi^3 c^2}{\omega^2} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) \eta_1^{(i)} dp. \quad (23)$$

Для степенного спектра $N(E) = K/E^{\nu}$ ультрарелятивистских электронов получим

$$\alpha_{\omega}^{(i)} = \frac{8\pi^3 c^2}{\omega^2} \int_0^{\infty} E^1 \left[-\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{N(E)}{E^2} \right) \right] \bar{\eta}_1^{(i)} dE = \text{const} \cdot \omega^{-(\nu/2 + 2)}. \quad (24)$$

Используя для $\eta_{\omega}^{(i)}$ формулу (20), находим $\eta/\alpha = C\omega^{5/2}$. Таким образом, для излучения слоя должно иметь место спектральное распределение:

$$I_{\omega} = \frac{\eta}{\alpha} (1 - e^{-\alpha a}) = C\omega^{5/2} \left[1 - \exp \left(-\frac{\text{const}}{\omega^{2+\nu/2}} \right) \right]. \quad (25)$$

При уменьшении частоты, когда «оптическая толща» слоя αa становится порядка единицы и больше, этот спектр начинает круто спадать. Этим, по-видимому, можно объяснить поведение спектра мощного источника космического радиоизлучения Кассиопеи-А в области частот 20 Мгц.

В заключение отметим, что кинетическое рассмотрение с введением диэлектрической проницаемости ϵ приводит к формулам, аналогичным полученным в данной работе, если считать, что поляризуемость среды мала, т. е. $|\epsilon - 1| \ll 1$. Последнее условие оказывается выполненным для рассматривавшихся высоких гармоник.

Настоящая работа была проведена под руководством акад. М. А. Леонтовича, которому автор приносит искреннюю благодарность.

Поступило
18 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теория поля, М., 1948. ² J. Schwinger, Phys. Rev., 75, 1912 (1949). ³ J. Oort, T. Walraven, Bull. Astron. Inst. Netherl., 12, № 462, 285 (1956). ⁴ И. С. Шкловский, ДАН, 90, 983 (1953); Космическое радиоизлучение, М., 1956.

В. Г. БОГОРОВ

ПРОДУКЦИЯ ПЛАНКТОНА И ХАРАКТЕРИСТИКА БИОГЕОГРАФИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ ОКЕАНА

(Представлено академиком С. И. Миронским 8 X 1957)

Благодаря работам Райли (1938), Стимана Нильсена (1952) и других выяснилось, что в различных областях океана величина первичной продукции сильно различается. В настоящее время биогеографическое районирование производится преимущественно на основе распределения отдельных представителей или комплексов фауны и флоры. Зоо- и фитогеографическое районирование имеет важное значение. Однако необходимо также проводить районирование океана с учетом других процессов, совершающихся в море. В этом направлении определение первичной продукции может занимать одно из важнейших мест.

В экспедиции Института океанологии АН СССР в северо-западной части Тихого океана на «Витязе» в 1954 г. проводились определения кислородным методом продукции углерода, получаемой в результате фотосинтетической деятельности фитопланктона ⁽¹⁾. В этом районе были обследованы воды до 30° с. ш., т. е. умеренные бореальные воды и северная ветвь тропических вод Куроисио. В исследованном районе граница между бореальной и тропической областью проходит примерно около 40° с. ш. Поверхностные воды от Курильских островов до этой границы имеют температуру зимою обычно ниже 3°, летом же температура воды поднимается до 15°. К югу от этой границы господствуют тропические воды Куроисио с температурой в поверхностных слоях зимою около 20°, а летом до 26°.

Видовой состав планктона очень сильно меняется в этих районах. К северу от 40° с. ш. в планктоне поверхностных слоев живут типичные бореальные виды: *Thalassiosira nordenskiöldii*, *Chaetoceros convolutus*, *Ch. atlanticus*, *Ceratium longipes*, *Calanus plumchrus*, *C. cristatus*, *Eucalanus bungii* и др.

К югу от 40°, и особенно 35°, с. ш. в планктоне обитают преимущественно тропические виды: *Rhizosolenia bergonii*, *Chaetoceros lorenzianus*, *Climacodium biconcavum*, различные конколитины, гребневик *Cestus amphitrites*, сифонофоры *Velella*, *Rhysalia*, различные *Heteropoda* и *Pteropoda*, и необычайно разнообразные *Copepoda* из родов *Acrocalanus*, *Undinula*, *Copilia*, *Sapphirina* и др., клопы *Halobates*, сальпы, пиромомы и многие другие.

Биомасса планктона сильно меняется по районам ⁽²⁾. Вдоль Курильских островов располагается область среднего значения биомассы зоопланктона, преимущественно около 200 мг/м³, далее находится полоса шириною в 30—50 миль и протяженностью более 1 тыс. миль с постоянно высокой биомассой зоопланктона, обычно превышающая 500 мг/м³. Далее к югу располагается область с понижением биомассы. Для теплых вод Куроисио характерны повсеместно низкие биомассы планктона, обычно менее 100 мг/м³, а часто меньше 20 мг/м³. Продукция углерода вблизи Курильских островов обычно не превышает 0,1 мг углерода на литр в сутки. В полосе высокой биомассы планктона среднее значение продукции углерода за сутки почти в три раза

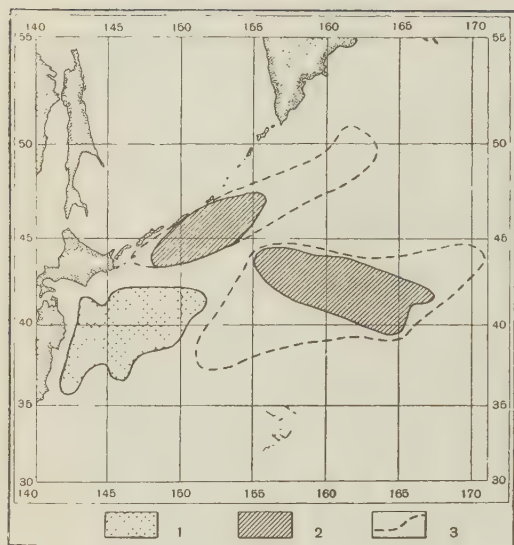


Рис. 1. Средняя продукция углерода в различных районах северо-западной части Тихого океана (август — октябрь 1954 г.), определенная кислородным методом (в мг/л сутки)

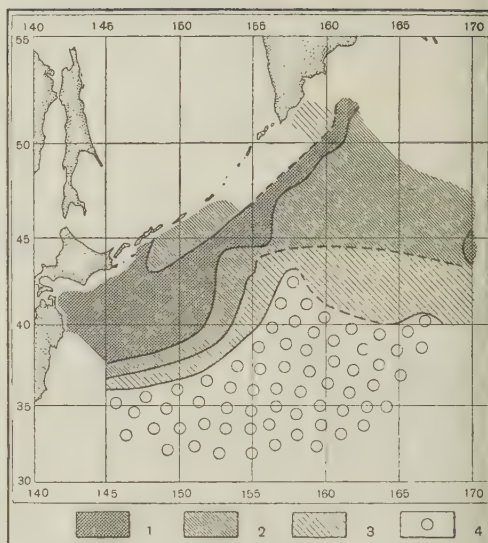


Рис. 2. Биомасса зоопланктона в слое 0—100 м: август — октябрь 1954 г. 1 — 500 мг/м³, 2 — 250—500 мг/м³, 3 — 100—250 мг/м³, 4 — <100 мг/м³

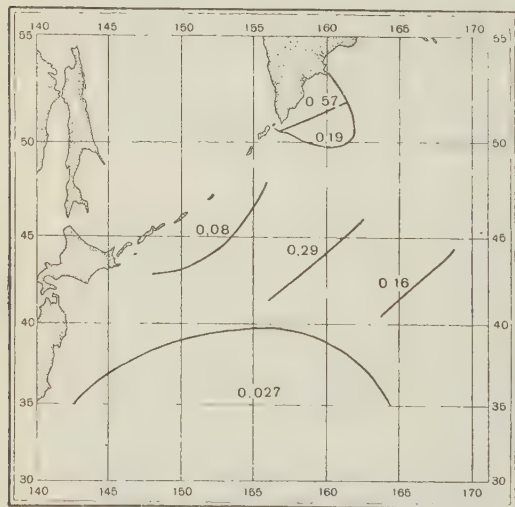


Рис. 3. Распределение в осадках аморфного (опалового) кремнезема (SiO_2), продуцируемого диатомовыми водорослями (в % от сухого веса осадка): 1 — <10%, 2 — 10—20%, 3 — 20—30%, 4 — >30%. Составлено П. Л. Безруковым

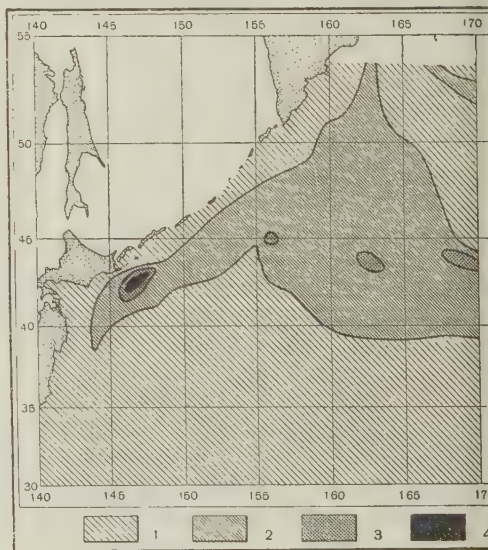


Рис. 4. Распределение сайры в северо-западной части Тихого океана. 1 — японский промысел, район массовых скоплений сайры в августе — октябре 1954 г., 3 — предполагаемый Т.С. Распространение сайры в августе — октябре 1954 г. Составлено по Т. С. Рассу и Н. Парину, на основе материала экспедиции «Витязе» в 1954 г. и данных японского промысла

больше и достигает почти 0,3 мг. К югу наблюдается уменьшение продукции углерода, и в районе распространения теплых вод Курисио продукция углерода в 10 раз меньше, чем в зоне интенсивного развития планктона. Таким образом, в среднем продукция углерода и биомасса зоопланктона в бореальных водах примерно в 10 раз больше, чем в тропических. Уменьшение биомассы планктона, которое наблюдается при переходе из бореальной области в тропическую, связано, в первую очередь, с уменьшением возможности создания первичной продукции (особенно перемешивания вод, динамики питательных веществ для фитопланктона и др.). Уменьшение биомассы планктона в целом приводит к уменьшению кормовых возможностей для рыб и китов. Как показали Т. С. Расс⁽⁴⁾ и Н. В. Парин⁽⁵⁾ основные скопления сайры находятся в районах больших количеств планктона в бореальной области; их нет в тропических водах.

Первичная продукция обуславливает собою пищевые возможности не только для поверхностных слоев, но и для всей толщи вод моря. Анализ⁽³⁾ распределения количества планктона от поверхности до самого дна показал, что биомасса планктона во всех слоях в бореальной области выше, чем в тропической. Более того, количество органического вещества в грунте и кремнезема в донных осадках также уменьшается в тропической области по сравнению с районами, где господствуют бореальные воды. Это хорошо видно на карте распределения в осадках аморфного кремнезема, составленной П. Л. Безруковым. Этот кремнезем продуцируется диатомовыми водорослями в поверхностной фотосинтетической зоне. Сравнивая карту распределения в осадках кремнезема с картой распределения биомассы планктона и картой первичной продукции, мы видим большое их совпадение. Это свидетельствует о том, что особенности образования первичной продукции в поверхностных слоях в различных районах океана влияют на всю многокилометровую толщу вод и тем самым — на характер донных отложений.

Границы распространения различных масс планктона несколько меняются по сезонам и по годам, но состав донных отложений отражает как бы среднюю картину жизненных явлений, которые совершались в течение длительного времени в воде над дном.

Первичная продукция, распределение биомассы планктона и рыб в пелагиали, таким образом, тесно взаимосвязаны. От продукции планктона в пелагиали зависит обилие органических веществ в илах на дне. В силу этого получается большая степень сходства при сравнении карт распределения планктона, рыб и органогенных грунтов. В различных биогеографических областях океана биологические процессы протекают неодинаково; в комплексе они характеризуют эти области.

Полученные результаты можно использовать также еще в двух отношениях: 1. Районы океана с повышенными концентрациями органического вещества в илах свидетельствуют об обилии жизни в верхних слоях воды. Следовательно, по грунтовой карте можно установить возможные границы распределения планктофагов среди промысловых рыб и китов (по крайней мере в период откорма).

2. Вместе с тем, геологов, занимающихся вопросами происхождения полезных ископаемых (особенно нефти), связанных с живым миром океанов и морей, должно интересовать выяснение распределения планктона, поскольку количество и состав органических веществ в илах зависят от обитателей толщи воды над дном.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
4 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Богоров, К. В. Беклемишев, ДАН, 104, №1 (1955). ² В. Г. Богоров, М. Е. Виноградов, Тр. Инст. океанол., 18, 113 (1955). ³ В. Г. Богоров, М. Е. Виноградов, ДАН, 102, № 4 (1955). ⁴ Т. С. Расс, Рыбн. хоз., № 7 (1955). ⁵ Н. В. Парин, Рыбн. хоз., № 7 (1955).

В. А. БУРОВ и В. А. КРАСИЛЬНИКОВ

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ИСКАЖЕНИЯ ФОРМЫ ИНТЕНСИВНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 31 VIII 1957)

1. В работе ⁽¹⁾ на частоте 1,5 Мгц и интенсивности до нескольких ватт на квадратный сантиметр при помощи спектрального анализатора было экспериментально доказано искажение синусоидальной ультразвуковой волны в жидкостях по мере увеличения расстояния между излучателем и приемником: наблюдалось возникновение, рост, стабилизация и последующее убывание амплитуды гармоник. На роль этого искажения в увеличении поглощения волн конечной амплитуды по сравнению с поглощением волн бесконечно малой амплитуды было указано в работах ^(2,3).

Изучение искажения формы волны для различных жидкостей, при различных интенсивностях ультразвука и различных частотах имеет существенное значение для исследования особенностей распространения интенсивных ультразвуковых волн в жидкостях. Примененный в работе ⁽¹⁾ метод наблюдения над поведением гармоник в волне конечной амплитуды имеет свои преимущества и недостатки. К числу первых относится высокая чувствительность метода; оказывается, например, возможным обнаружение на частоте 1 мгц гармоник высоких номеров в воде при интенсивности менее чем десятые доли ватта на квадратный сантиметр. Недостатком метода является сравнительно сложный и трудоемкий способ измерения абсолютных значений амплитуды гармоник. Представляет интерес попытаться непосредственно наблюдать форму распространяющейся интенсивной ультразвуковой волны в жидкости. Оказывается, что это возможно при интенсивностях в несколько ватт на квадратный сантиметр на частотах мегагерцевого диапазона.

2. Установка для такого наблюдения состоит из кварцевого излучателя, питаемого мощным радиогенератором *.

Кварцевая пластинка диаметром 60 мм помещалась в специальном картере, заполненном очищенным трансформаторным маслом. Эффективная (рабочая) поверхность кварцевой пластинки диаметром 30 мм находилась на расстоянии 17 мм от исследуемой жидкости (дистиллированная вода при комнатной температуре), от которой картер с маслом отделялся полуволновой стеклянной пластинкой.

Интенсивность ультразвука частоты 1 мгц на расстоянии 1 см от пластинки, определенная калориметрическим методом при помощи измерения повышения температуры жидкости в дьюаровском сосуде (объемом 600 см³) за небольшое время экспозиции (1—2 сек.) составляла 40 вт/см². Эта интенсивность соответствует избыточному (акустическому) давлению в ~ 10 атм. Кювета размером 103 × 20 × 20 см, в которой производились

* Пьезокварцевый излучатель и мощный радиогенератор были разработаны под руководством А. К. Бурова в Лаборатории анизотропных структур АН СССР.

измерения, была смонтирована в жесткой металлической станине со строгой фиксацией излучателя и возможностью установления параллельности излучателя и приемника и дальнейшим сохранением этой параллельности при перемещении приемника. Дальний конец кюветы имел акустическую ловушку со стенками, оклеенными звукопоглощающей резиной. В качестве

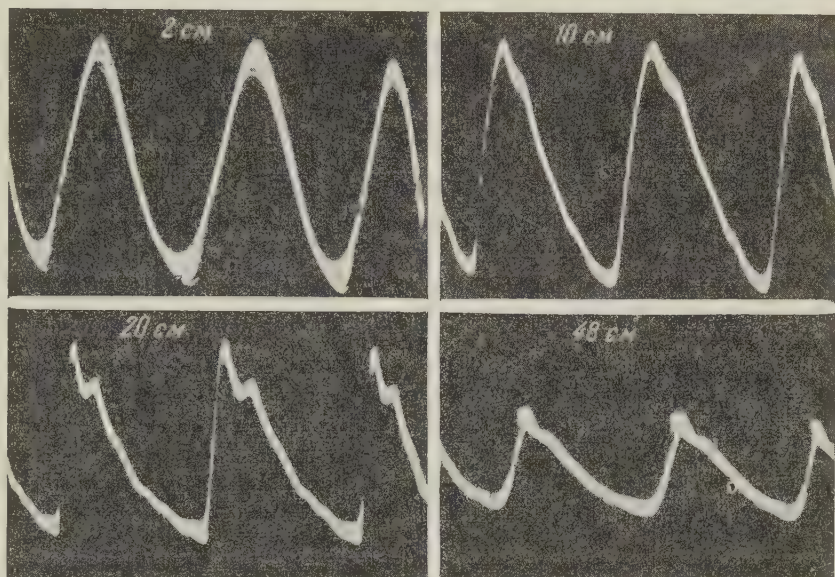


Рис. 1. Форма ультразвуковой волны с частотой 1 мГц и интенсивностью 40 Вт/см² на расстояниях от источника 2, 10, 20 и 48 см. (Дистиллированная вода) приемника использовалась кварцевая пластинка с резонансной частотой 11,5 мГц, диаметром 25 мм и диаметром серебрения 22 мм. Эта

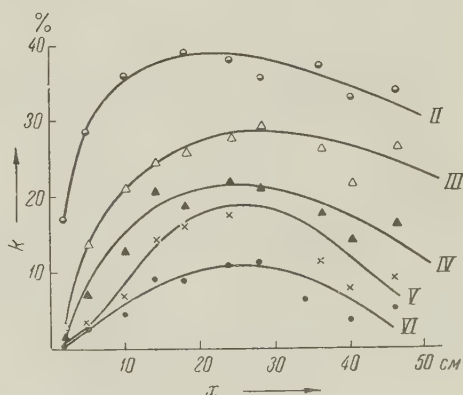
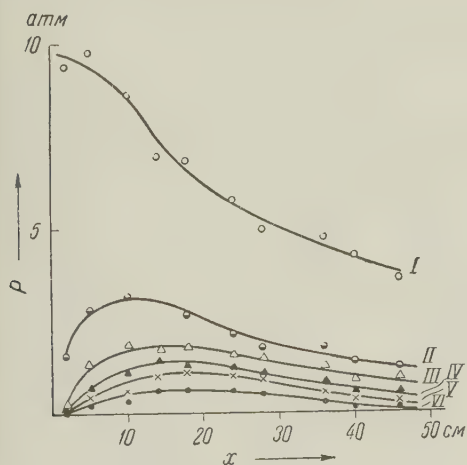


Рис. 3. Процентное содержание амплитуды гармоник по отношению к первой гармонике (основная волна) в зависимости от расстояния

Рис. 2. Зависимость амплитуды первых шести гармоник от расстояния

пластинка помещалась в специальный держатель, сделанный таким образом, чтобы он в наименьшей степени создавал отражение и тем самым не образовывал стоячие волны. Сигнал с приемника подавался на усилитель осциллографа ИО-4, полоса пропускания которого составляет 6—7 мГц. Поскольку измерения проводились на основной частоте 1 мГц, чувствительность кварцевого приемника в пределах полосы пропускания можно в первом

приближении считать постоянной. Коэффициент стоячих волн вблизи от излучателя (на расстоянии 5—7 см) не превышал 10—12% и далее при увеличении расстояния между излучателем и приемником снижался до 5—7%. Точность измерений в основном определяется наличием стоячих волн и оценивается нами в 10—15%.

3. На рис. 1 приведена серия осциллограмм формы ультразвуковой волны на различных расстояниях от излучателя, сфотографированных с экрана осциллографа. Ясно видно, что близкая к синусоидальной волна на расстоянии 2 см от излучателя (3,7 см от колеблющейся кварцевой пластинки) далее

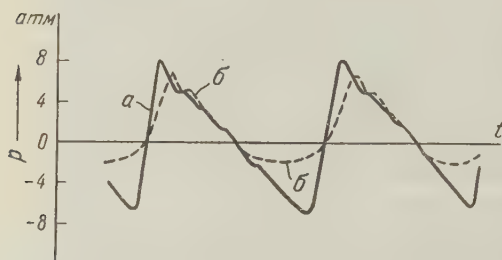


Рис. 4. Искажение ультразвуковой волны частоты 1 мГц и интенсивности 35 Вт/см^2 в водопроводной воде на расстоянии от излучателя 22 см. а — через 0,5 сек., б — через 35 сек. после начала излучения ультразвука

начинает искажаться. Появляется крутой фронт, и волна все более и более приобретает пилообразную форму. Амплитуда волны при увеличении расстояния от излучателя постепенно уменьшается, фронт после достижения максимальной крутизны несколько сглаживается, но волна по-прежнему распространяется, имея пилообразную форму. Явно выраженная пилообразная форма волны говорит о том, что мы имеем в нашем случае дело с волнами, которые приближаются к слабым периодическим ударным волнам в жидкости. Полученные на различных расстояниях от излучателя осциллограммы графически анализировались далее анализатором Мадера. На рис. 2 и 3 приведены результаты такого анализа. Из рис. 2 видно, что амплитуда основной волны (1 гармоника) падает с расстоянием сначала медленно, затем, по мере того как волна набирает искажение, это падение становится более быстрым. Вместе с этим амплитуды второй, третьей и более высоких номеров гармоник увеличиваются, достигают максимума и затем начинают уменьшаться. Эти результаты находятся в полном соответствии с данными работы (1).

Из рис. 2 видно также, что расстояние, на котором вторая гармоника достигает максимума, составляет около 10 см. Измерения методом, примененным в работе (1) на частоте 1 мГц при интенсивности 1 Вт/см^2 дают для расстояния стабилизации значение 40 см. Таким образом, наличие зависимости расстояния стабилизации от интенсивности (при прочих равных условиях). Отметим, что с повышением номера гармоники максимум гармоники несколько смещается в сторону больших расстояний. Это наблюдается также при меньших интенсивностях при измерениях по методу, примененному в работе (1). Заметим еще, что, например (см. рис. 3) максимум 2-й гармоники составляет около 38% от величины амплитуды основной волны; для идеальной формы пилообразной кривой с бесконечно крутым фронтом вторая гармоника по амплитуде должна составлять 50% от величины амплитуды основной волны.

На рис. 3 приведены кривые процентного содержания гармоник по отношению к амплитуде основной волны. Отметим, что область более или менее стабильных значений этих гармоник составляет около 16 см. В этом участке волну можно считать относительно стабильной по форме. Заметим также, что максимум амплитуд гармоник на рис. 2 и 3 не совпадает.

4. При наблюдении искажения формы волны было замечено, что эта форма меняется во времени; при длительном излучении и достаточно большой интенсивности картина, в особенности в свеженалитой водопроводной воде, вообще становится неустойчивой. Измерения проводились нами при интенсивностях не более $35\text{—}40 \text{ Вт/см}^2$, так как при больших интенсивностях форма волны была слишком неустойчивой, чтобы ее можно было удачно

сфотографировать с экрана катодного осциллографа. На рис. 4 представлены перерисованные две осциллограммы, полученные в водопроводной воде на расстоянии 22 см от излучателя при интенсивности 35 Вт/см². Осциллограмма *a* получена через 0,5 сек. после начала излучения. Видна вполне симметричная пилообразная форма волны; некоторая пульсация около вершины пила, как и на фотографиях рис. 1, объясняется, по-видимому, недостаточно широкой полосой пропускания усилителей в осциллографе. Через несколько (5–7) секунд амплитуда уменьшается и форма волны становится несимметричной. Со стороны отрицательных давлений происходит срезание острого зубца пила. Далее этот процесс усиливается, амплитуда же, оставаясь несколько меньше первоначальной, становится неустойчивой, меняя свою величину. На осциллограмме *б* рис. 4, полученной через 35 сек. после начала излучения, отчетливо видна эта асимметрия формы, а также несколько меньшее значение амплитуды по сравнению с первой осциллограммой; при этом наблюдается также некоторое сглаживание переднего фронта.

Эти явления, как нам кажется, вызываются кавитационными процессами. Так, асимметрия формы кривой может быть объяснена тем, что в полупериод разрежения, благодаря возможному образованию кавитации, имеют место большие потери в волне, что приводит к своеобразному акустическому детектированию. Совмещение осциллограмм рис. 4, позволяет прийти к заключению, что срезание нижнего зубца пила происходит при избыточном давлении, примерно составляющем две атмосферы. Эта величина приблизительно соответствует прочности на разрыв богатой газом воды, какой является водопроводная вода. Уменьшение амплитуды волны со временем, а также ее нестабильность также, по-видимому, могут быть объяснены постепенным развитием кавитации.

Отметим, что в дистиллированной воде происходят в основном те же явления, что и описанные выше, только в несколько более слабой форме, и для их проявления при этом требуется больше времени.

Отметим также, что в связи с большой электропроводностью водопроводной воды при измерениях необходимо обеспечить электрическую изоляцию между электродами приемной кварцевой пластинки.

В (4) теоретически указано на возможность акустического детектирования при распространении звука вблизи критической точки. Явление ультразвуковой кавитации, характеризующее тем, что в волне разрежения имеет место распад системы на две фазы — газ и жидкость, связано в определенной степени с критическим состоянием вещества. При распространении ультразвуковых волн большой интенсивности в жидкости при наличии кавитации возникает описанное нами явление акустического детектирования, на возможность которого вблизи критической точки указывал И. З. Фишер.

В результате сделанных нами экспериментов можно, таким образом, утверждать, что при распространении в жидкости ультразвуковых волн конечной амплитуды имеются, по крайней мере, два различных характера искажения:

- а) искажения, возникающие вследствие нелинейности уравнения состояния и уравнения движения;
- б) искажения, возникающие из-за кавитации.

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. К. Зарембо, В. А. Красильников, В. В. Шкловская-Корди, ДАН, 109, № 3 (1956); V. A. Krasilnikov, V. V. Shklovskaya-Kordy, L. K. Zarembo, J. Acoust. Soc. Am., 29, 642 (1957). ² F. E. Fox, W. A. Wallace, J. Acoust. Soc. Am., 26, 994 (1954). ³ Л. К. Зарембо, В. А. Красильников, В. В. Шкловская-Корди, ДАН, 109, № 4 (1956). ⁴ И. З. Фишер, Акуст. журн., 3, № 2, 208 (1957).

В. М. ГЛАЗОВ и В. Н. БИДРОВИЧ
К ВОПРОСУ О БЕЗДИФфуЗИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 20 VIII 1957)

Важнейшими следствиями дендритной кристаллизации сплавов являются внутريدендритная ликвация^(1,2) и гетерогенность второго порядка в кристаллах твердого раствора многофазных сплавов⁽³⁾. Исследования этих двух явлений⁽⁴⁻⁸⁾ вскрыли некоторые закономерности в поведении металлических сплавов при их кристаллизации, которые позволили сделать новые дополнения к теории кристаллизации.

На основе теории бездиффузионных превращений⁽⁹⁻¹¹⁾ в работе⁽¹²⁾ были развиты представления о принципиальной возможности бездиффузионной кристаллизации сплавов. Опираясь на эти идеи, мы в настоящей работе рассматриваем совместное влияние скорости охлаждения и состава сплава на степень разветвленности дендритных форм роста кристаллов с учетом двух возможных типов взаимодействия компонентов (имеется в виду рассмотрение разветвленности дендритных форм роста первичных кристаллов в системах, образующих ограниченные области твердых растворов).

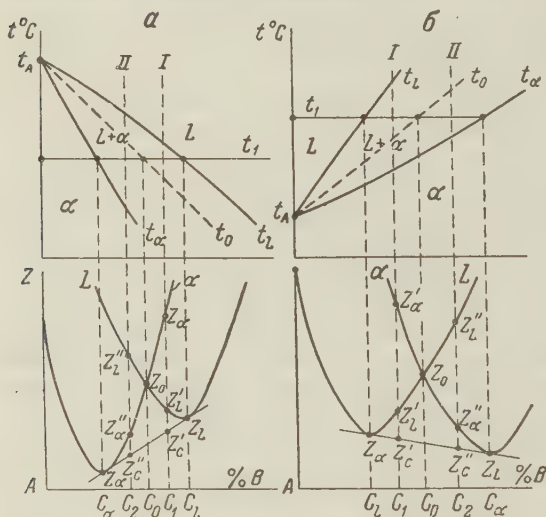


Рис. 1. Значение изобарно-изотермных потенциалов жидкого и твердого растворов (L и α) различных сплавов в случаях понижения (а) и повышения (б) температурной устойчивости образующегося твердого раствора

исходит путем дендритной кристаллизации, являются неравномерное распределение градиента концентрации и степени переохлаждения на разных участках растущего кристалла⁽¹³⁻¹⁷⁾.

При переохлаждении сплава любого данного состава до температур области t_L, t_A, t_0 (рис. 1) величина изобарно-изотермного потенциала α-твердого раствора будет больше изобарно-изотермного потенциала жидкого раствора L того же состава, и кристаллизация различных сплавов в этом интервале температур может происходить только диффузионным путем до достижения равенства химических потенциалов компонентов в твердом и жидком растворах.

При переохлаждении сплавов ниже линии $t_A t_0$ мы встречаемся с обратным соотношением изобарно-изотермных потенциалов жидкой и твердой фаз.

Поэтому при повышенных скоростях охлаждения, которые приводят к переохлаждениям до температур ниже линии равных значений изобарно-изотермных потенциалов твердой и жидкой фаз одного и того же состава, кинетически более выгодной оказывается бездиффузионная кристаллизация, приводящая сплав в метастабильное состояние (Z''_α для сплава II), а не в стабильное (Z''_c для того же сплава).

По мере увеличения скорости охлаждения, а следовательно, и усиления эффекта бездиффузионной кристаллизации, градиент концентрации перестает препятствовать росту отдельных участков кристалла, в результате чего начинает существенно ослабевать роль одного из основных факторов, способствующих развитию дендритной кристаллизации. Важнейшим следствием этого является уменьшение степени разветвленности дендритов при переходе значения скорости охлаждения сплава за критическую (под критической следует понимать скорость охлаждения, приводящую к переохлаждениям до температур, при которых преобладающей оказывается бездиффузионная кристаллизация).

Поэтому зависимость степени разветвленности дендритов от скорости охлаждения при кристаллизации имеет максимум, соответствующий критической скорости охлаждения для данного сплава.

Изменение состава сплава при данной скорости охлаждения следующим образом влияет на разветвленность дендритных форм роста кристаллов.

Рассмотрим случай уменьшения температурной устойчивости образующегося твердого раствора (рис. 1 а). Увеличение содержания второго компонента для всех кристаллизующихся сплавов приводит к уменьшению степени переохлаждения кристаллизующихся сплавов разного состава по отношению к равновесному ликвидусу диаграммы состояния (рис. 1 а, переохлаждение до t_1).

В сплавах, для которых рассматриваемая скорость охлаждения является закритической (рис. 1 а, составы от C_α до C_0), увеличение концентрации второго компонента в сплаве должно способствовать увеличению разветвленности дендритов.

Для сплавов, попадающих в докритический интервал концентраций для данной скорости охлаждения (рис. 1 а, составы от C_0 до C_L), увеличение содержания второго компонента должно способствовать уменьшению разветвленности дендритов вследствие уменьшения степени переохлаждения.

Положение максимума на кривой зависимости степени разветвленности дендритов от скорости охлаждения при увеличении содержания второго компонента в сплаве должно сдвигаться в сторону больших скоростей охлаждения, так как сплавы с меньшим содержанием второго компонента раньше достигают критического переохлаждения при данной скорости охлаждения.

Теперь обратимся к случаю повышения температурной устойчивости образующегося твердого раствора (рис. 1 б). Увеличение содержания второго компонента в интервале концентраций от C_L до C_0 при данной скорости охлаждения (рис. 1 б, переохлаждение до t_1), которая для них является докритической, приводит к тому, что степень разветвленности дендритов будет увеличиваться вследствие увеличения степени переохлаждения.

При переходе в закритический интервал концентраций (рис. 1 б, составы от C_0 до C_α при переохлаждении до t_1) увеличение содержания второго компонента должно приводить к быстрому уменьшению степени разветвленности дендритов, так как рост переохлаждения при данной скорости охлаждения с увеличением концентрации второго компонента в сплаве увеличивает кинетическую выгодность бездиффузионной кристаллизации, что, в свою очередь, приводит к уменьшению влияния градиента концентрации на степень разветвленности дендритных форм роста кристаллов.

Положение максимума на кривой зависимости степени разветвленности дендритов от скорости охлаждения в этом случае при увеличении концентрации второго компонента в сплаве должно сдвигаться в сторону меньших скоростей охлаждения, так как сплавы с меньшим содержанием второго компонента достигают критического переохлаждения при больших скоростях охлаждения. Схематически зависимость степени разветвленности дендритов (с.р.д.) от состава для различных скоростей охлаждения и от скорости охлаждения для сплавов разного состава можно представить графически, как показано на рис. 2.

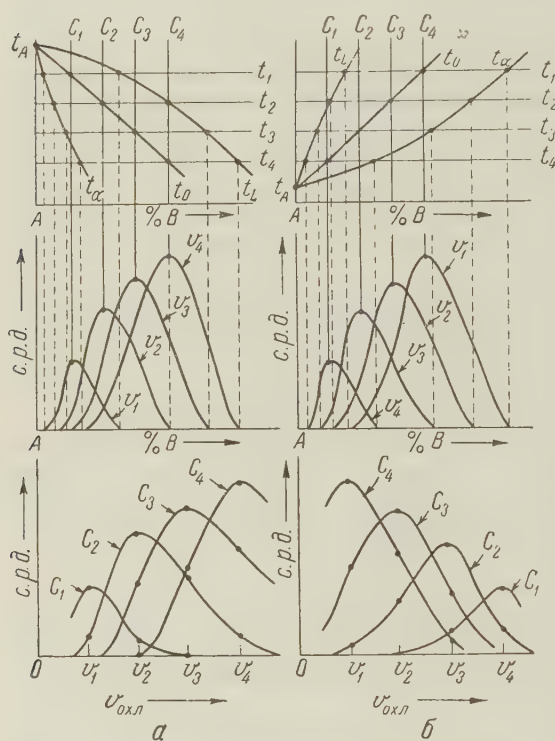


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости степени разветвленности дендритов (с.р.д.) от состава при различных скоростях охлаждения и от скорости охлаждения для сплавов разного состава в случаях понижения (а) и повышения (б) температурной устойчивости образующегося твердого раствора (v_1 соответствует переохлаждению до t_1 , v_2 — до t_2 и т. п.)

сительно кратковременного отжига (50—100 час.) микротетерогенность не исчезает и ее очень легко можно обнаружить методом микротвердости. Поэтому для ликвидации последствий внутридендритной ликвации сплавы алюминия с содержанием 4,6 и 8% Si, 6,8 и 10% Cu, 0,2, 0,4 и 0,8% Fe были продеформированы на 30% и отожжены при 400° в течение 100 час. Далее была исследована зависимость микротвердости от скорости охлаждения сплавов различного состава. Для избежания влияния старения сплавов измерения микротвердости производились непосредственно после закалки с 400°. Результаты измерений для системы Al — Si, как средние из 20—25 замеров, представлены на графике рис. 3. Аналогичные по форме и по относительному положению максимумов кривые были получены для сплавов Al — Cu и Al — Fe. Очевидно, максимальная микротвердость кристаллов твердого раствора двухфазных сплавов, закаленных после отжига при 400°, отвечает максимальной их микротетерогенизации и, следовательно, наибольшей степени разветвленности дендритов сплавов в литом состоянии.

Важнейшим выводом из изложенного является то, что микротетерогенность кристаллов твердого раствора двухфазных сплавов (3), являющаяся прямым следствием степени разветвленности дендритов, должна быть максимальной при каких-то средних скоростях охлаждения, соответствующих критическим. В таком случае, используя метод микротвердости, при помощи которого микротетерогенность кристаллов твердого раствора двухфазных сплавов легко обнаруживается (3, 7, 8), можно показать, в каких сплавах и при каких скоростях охлаждения имеет место максимальная разветвленность дендритов. Для этой цели сплавы систем Al — Cu, Al — Si и Al — Fe были отлиты с различными скоростями охлаждения, вследствие чего кристаллы твердого раствора двухфазных сплавов, имея различную степень разветвленности дендритов, гетерогенизировались в различной степени.

Ранее было показано (7, 8), что после деформации и отно-

Эти данные, а также данные радиографических исследований, полученные в ⁽²⁰⁾ (см. также ⁽²¹⁾), полностью подтверждают изложенные положения.

Сделанный вывод о максимальной микрогетерогенизации кристаллов твердого раствора двухфазных сплавов при каких-то средних скоростях охлаждения имеет практическое значение при установлении режимов кристаллизации жаропрочных (особенно алюминиевых и магниевых) сплавов, так как увеличение количества субмикроскопических частиц второй фазы в основе сплава должно способствовать увеличению жаропрочности ^(18, 19).

Следует отметить также, что исследования зависимости разветвленности дендритов от скорости охлаждения могут пролить свет на нерешенные вопросы в проблеме горячеломкости целого ряда сплавов, так как разветвленность дендритов в первую очередь влияет на положение линии начала линейной усадки. Кроме того, кристаллизация сплавов со скоростями охлаждения выше критической дает возможность получения сплавов равновесных по составу, что особенно важно при исследовании диаграмм состояния, например полупроводниковых систем, где процессы диффузии чрезвычайно замедлены.

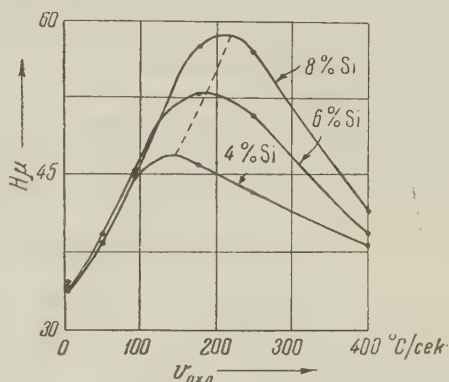


Рис. 3. Влияние скорости охлаждения на величину микротвердости кристаллов твердого раствора двухфазных сплавов системы Al—Si

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
14 VIII 1957

Московский институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Бочвар, О. С. Жадаева, Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 419 (1947).
- ² Д. А. Петров, ЖФХ, 12, 1460 (1947). ³ А. А. Бочвар, О. С. Жадаева, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 108 (1945). ⁴ А. А. Бочвар, Основы термической обработки сплавов, 1934. ⁵ W. T. Olsen, R. Hultgren, J. Metals, 188, 1323 (1950).
- ⁶ И. Н. Голиков, Сборн. Термическая обработка металлов, 1952. ⁷ В. М. Глазов, Г. А. Корольков, Металловедение и обработка металлов, 7 (1957). ⁸ В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович, Г. А. Корольков, ЖФХ, в. 8, 1137 (1957).
- ⁹ Г. В. Курдюмов, ЖТФ, 18, 999 (1948). ¹⁰ Г. В. Курдюмов, Проблемы металловедения и физики металлов, 1949. ¹¹ Г. В. Курдюмов, Проблемы металловедения и физики металлов, 1952. ¹² А. А. Попов, Сборн. Проблемы металловедения и термической обработки, 1956. ¹³ А. А. Бочвар, Металлург, № 8 (1932). ¹⁴ А. А. Бочвар, Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, 1935. ¹⁵ А. А. Бочвар, Металловедение, 1956. ¹⁶ Д. Д. Саратовкин, Дендритная кристаллизация, 1953. ¹⁷ В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Изд. АН СССР, 1954. ¹⁸ А. А. Бочвар, Технология цветных металлов, 1947.
- ¹⁹ А. А. Бочвар, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 136 (1957). ²⁰ М. Е. Дриц, З. А. Свидерская, Э. С. Каданер, Металловедение и обработка металлов, № 5 (1957).
- ²¹ Э. С. Каданер, Диссертация, Инст. металлургии АН СССР, 1957.

И. Л. ОЙФА

ИНВЕРСИРОВАНИЕ «НЕПЛАНАРНЫХ» СХЕМ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 5 IX 1957)

Из теории релейных схем известно, что любая Н-образная схема может быть разложена на сумму некоторых простых П-образных схем. Это разложение производится по методу определения цепей, воздействующих на данный элемент (¹). Таким образом, можно считать, что не существует релейной схемы, которую нельзя было бы изобразить без пересечений в плоскости чертежа. При анализе релейных схем мы

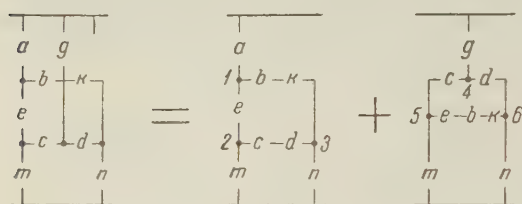


Рис. 1

прослеживаем пути тока от одной шины к другой, т. е. графически прослеживаем путь точки, который в любом случае может быть представлен в виде прямой линии, аналитически же очевидно, что равносильности алгебры логики не могут быть равносильностями более высокой степени, чем первая.

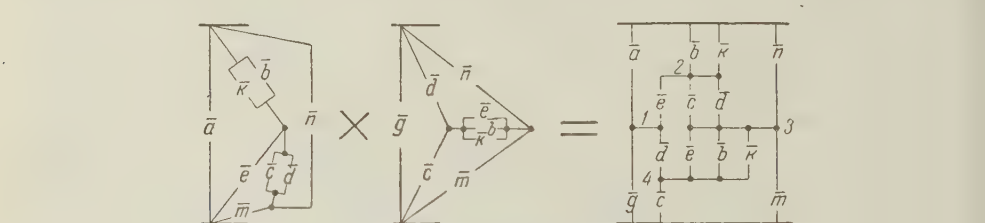


Рис. 2

и k (рис. 1), не имеют точки пересечения в плоскости чертежа, в принципе не оказывает никакого влияния на работу схемы и не препятствует применению к ней обычных методов анализа релейных схем.

Следовательно, пространственную схему можно преобразовать в плоскую Н-образную схему, которая при этом преобразовании будет содержать несколько большее число элементов. Однако по существу преобразования ясно, что это увеличение числа элементов происходит за счет увеличения числа однозначных элементов и поэтому является фиктивным.

Далее, если инверсирование параллельно-последовательных схем настолько просто, что может быть успешно осуществлено аналитически, то инверсирование Н-образных схем удобнее производить графическим путем; при этом, как мы полагаем, наиболее приемлемым является метод трансфигурации. Существо этого метода применительно к инверсированию Н-образных схем сводится к тому, что вместо определения узлов, которыми нужно заменить контуры исходной схемы, производится развертывание узлов исходной схемы в контуры инверсной схемы. Метод трансфигурации для инверсирования Н-образных схем более удобен потому, что в этих схемах узлы всегда выделены, а операция последовательного развертывания всех узлов в контуры проста и быстро приводит к правильному результату.

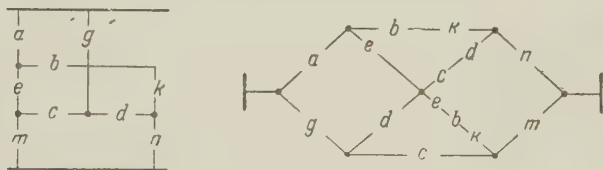


Рис. 3

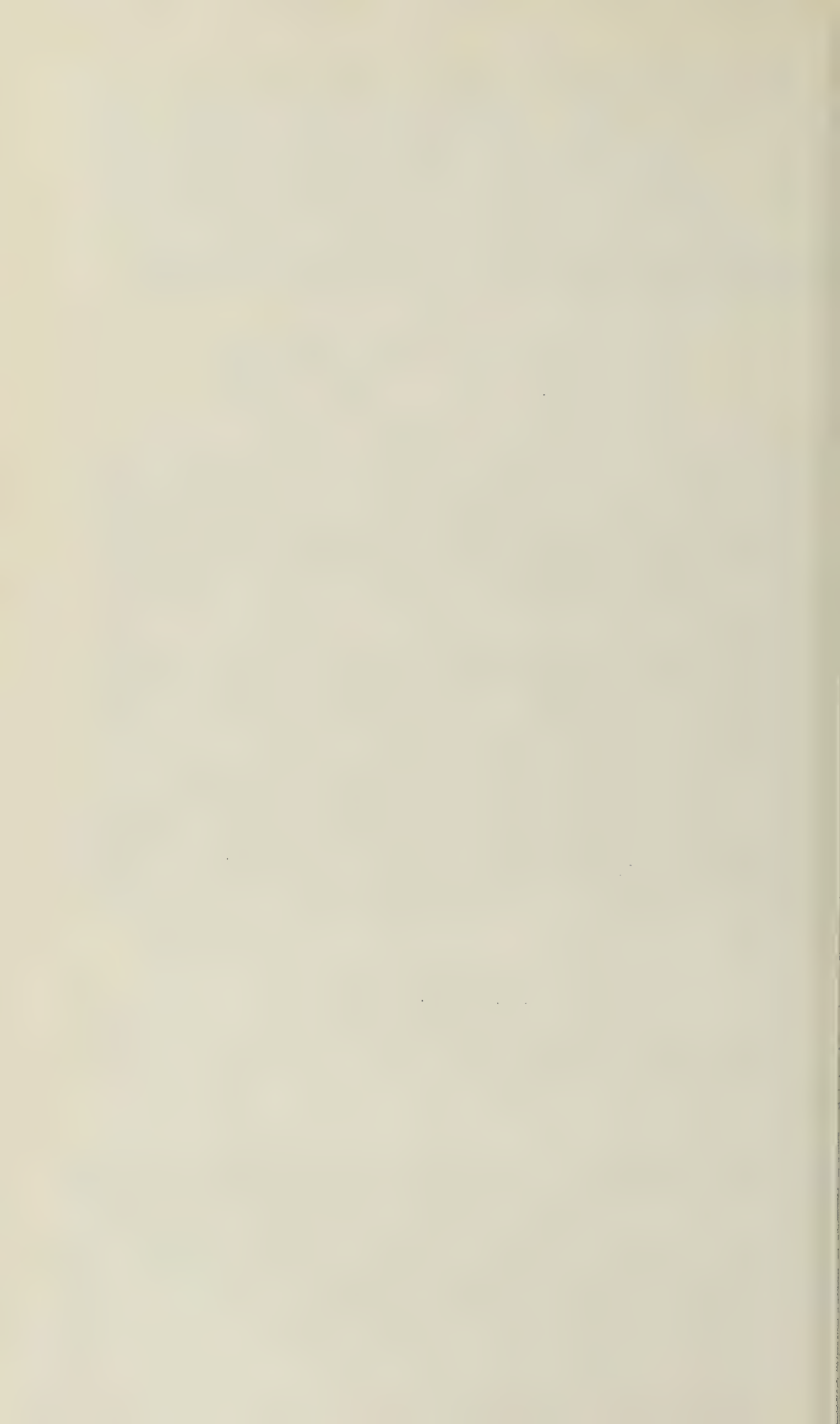
Поскольку пространственные или «непланарные» схемы могут быть представлены в виде Н-образных схем, а инверсирование последних осуществляется простой графической операцией, то естественно перед инверсированием пространственной схемы разложить ее на составляющие плоские схемы.

Разложим заданную схему рис. 1 на две схемы путем определения цепей, на которые действуют элементы a и g . Обе схемы, сумма которых равносильна исходной, инверсируем порознь (рис. 2). Инверсированные слагаемые исходной схемы перемножаются, т. е. соединяются последовательно. Далее производится графическое упрощение, целью которого является получение инверсной схемы с таким же числом элементов, какое было в исходной схеме (однако добиться этого удастся не всегда). Полученная схема инверсна по отношению к исходной. Чтобы убедиться в этом, произведем над нею операцию повторного инверсирования, и, так как $f = F$, то результатом этой операции (см. рис. 3) должна быть исходная схема. Нетрудно убедиться, что полученная схема равносильна исходной, так как замкнутые контуры ее $ebkcd$ совершенно одинаковы и в любом случае их взаимного подключения могут рассматриваться как один, точки подключения к которому также известны.

Поступило
5 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 М. А. Гаврилов, Теория релейно-контактных схем, Изд. АН СССР, 1950.



Д. Н. АНДРЕЕВСКИЙ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ и академик А. В. ТОПЧИЕВ

К ВОПРОСУ О ТЕРМОДИНАМИКЕ РЕАКЦИИ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

Реакции гидрохлорирования непредельных углеводородов являются равновесными и термодинамический расчет их представляет не только теоретический, но и существенный практический интерес для выбора оптимальных параметров процесса. В частности, заслуживает внимания термодинамический расчет реакции гидрохлорирования изобутилена. Равновесие этой реакции впервые экспериментально было изучено Кистяковским и Штауфером ⁽¹⁾, которые на основании равновесного состава газов вычисляли для узкого интервала температур константы равновесия и изменения свободной энергии реакции. Ими было предложено линейное уравнение для ΔF_T^0 , экстраполировать которые на широкие температурные интервалы без проверки более строгим расчетом, может оказаться рискованным.

Позднее Б. А. Кренцель и Н. А. Покотило ⁽²⁾ изучали каталитическое гидрохлорирование бутенов на твердых катализаторах. В их работе главное внимание было обращено на экспериментальное нахождение оптимальных условий реакции. Недавно С. Г. Энтелис ⁽³⁾ исследовал кинетические закономерности реакции гидрохлорирования изобутилена на пленочных кислотных катализаторах. Им также предложено приближенное линейное уравнение для определения константы равновесия реакции.

В настоящее время мы располагаем возможностью для более строгого термодинамического расчета реакции гидрохлорирования изобутилена, используя молекулярные и спектральные данные для третичного бутилхлорида.

Молекула третичного бутилхлорида имеет симметрию класса C_{3v} . Ее можно рассматривать, как раму $C-Cl$, к которой прикреплены три симметричных волчка $-CH_3$. Для расчета функций, вызванных поступательным движением, наружным вращением и скручивающими колебаниями, применялись следующие данные: расстояния $C-H=1,09$ Å, расстояния $C-C=1,54$ Å, углы $Cl-C-C=111^\circ$, углы $H-C-H$ — тетраэдрические. Так как вращение метильных групп не меняет главных моментов инерции молекул, то для простоты расчета была выбрана «затененная» модель молекулы, т. е. одна связь $C-H$ каждой метильной группы считалась лежащей в одной плоскости со связью $C-C$. При выбранных углах и расстояниях между атомами координаты атомов имеют значения, приведенные в табл. 1; ось z совпадает с направлением связи $C-C$. Эти данные дают следующие значения главных моментов инерции всей молекулы. $I_x = I_y = 26,77 \cdot 10^{-39}$ г·см², $I_z = 18,65 \cdot 10^{-39}$ г·см². Произведение главных моментов инерции $I_x I_y I_z = 1,400 \cdot 10^{-113}$.

Таблица 1

Координаты атомов (в Å)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl	0	0	+1,334
C ₆	0	0	-0,436
C ₁	+1,466	0	-0,910
H ₁₁	+2,126	0	-0,043
H ₁₂	+1,653	+0,890	-1,510
H ₁₃	+1,653	-0,890	-1,510
C ₂	-0,733	+1,271	-0,910
H ₂₁	-1,063	+1,841	-0,043
H ₂₂	-1,597	+0,987	-1,510
H ₂₃	-0,056	+1,877	-1,510
H ₃	-0,733	-1,271	-0,910
H ₃₁	-1,063	-1,841	-0,043
H ₃₂	-1,597	-0,987	-1,510
H ₃₃	-0,057	-1,877	-1,510

Величина молекулярного веса (92 569) и произведение главных моментов инерции позволяют вычислить соответствующие слагаемые энтропии, свободной энергии и других термодинамических функций одного моля данного газа в зависимости от температуры. Для энтропии и свободной энергии получены следующие формулы:

$$S_T^0 (\text{пост.} + \text{нар. вращ.}) = 25,1663 \lg T + 19,094, \quad (1)$$

$$-\frac{F_T^0 - E^0}{T} = 25,1663 \lg T - 1,164. \quad (2)$$

Для третичного бутилхлорида в литературе имеется уже выполненное отнесение частот ⁽⁴⁾. Недостающая частота колебаний метильной группы (A_2) здесь взята равной 960 см^{-1} , по аналогии с другими соединениями. Таким образом, в данной работе были взяты следующие частоты: 304(2), 570, 372, 406(2), 812, 925(2) 160, 1026(2), 1147, 1234(2), 1361(3), 1445(6), 2950(9). Исходя из них и из формул (1) и (2), были рассчитаны значения термодинамических функций, вызванные поступательным, всеми вращательными (в том числе и волчков CH_3) и колебательными движениями молекул.

Таблица 3

$T, ^\circ\text{K}$	ΔF_T^0	$\lg K$	K	ΔF_T^0 (Кистяковский)	ΔF_T^0 ($Y=3000$ кал/моль)
298,0	-6400	4,675	$4,7 \cdot 10^4$	-6,334	-6,000
300	-6300	4,61	$4,08 \cdot 10^4$		
350	-4500	2,86	730		-4100
400	-2700	1,47	29,7	-2660	-2200
450	-900	0,45	2,78		-400
500	+800	-0,48	0,33	+950	+1440

Результаты приведены в табл. 2. Для расчета поправок, вызванных торможением вращения метильных групп (приведенный момент модельной группы в данном случае равен $5,19 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$) был выбран сначала ограничивающий потенциал высотой в 3000 кал/моль. Однако сравнение результатов расчета с экспериментальными данными Кистяковского ⁽¹⁾ для гидрохлорирования изобутилена, показало, что лучшее совпадение получается при высоте потенциала в 2000 кал/моль. Эта величина ближе подходит к данным Эйкена ⁽⁵⁾ для потенциала в хлористом этиле ($Y=2700$ кал/моль), чем к данным американских авторов ⁽⁶⁾ ($Y=4700$ кал/моль). Снижение высоты потенциала по сравнению с изобутаном может быть объяснено уменьшением сил отталкивания водородных атомов как вследствие отсутствия третичного водородного атома, так и увеличением угла между

Таблица 4

Состав газов в равновесии

	Температура, $^\circ\text{K}$									
	298,16		350		400		450		500	
Давление, ат	1	20	1	20	1	20	1	20	1	20
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, %	0,46	0,1	3,56	0,82	15,3	4,0	34,0	11,7	45,4	26,6
HCl, %	0,46	0,1	3,56	0,82	15,3	4,0	34,0	11,7	46,4	26,8
трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, %	99,08	99,8	92,88	98,36	69,4	92,0	32,0	76,6	6,2	46,4

связями $\text{C} - \text{C}$ до 111° . Поэтому в табл. 2 все термодинамические функции рассчитаны с потенциалом 2000 кал/моль. Тем не менее, там приведены поправки на торможение при потенциале и в 3000 кал/моль. Комбинируя значение $\Delta H_{298,16}^0 - E_0^0$ из табл. 2 для третичного бутилхлорида с теплотами образования изобутилена и хлористого водорода и теплотой гидрохлорирования изобутилена (по Кистяковскому) $\Delta H_{298,16}^0 = -17,1000$ кал/моль получим для данного вещества $\Delta H_{298,16}^0 = -43206$ кал/моль и 932

Таблица 2

Значения термодинамических функций третичного хлористого изобутила

$T, ^\circ\text{K}$	298,16	300	400	500	600	700	800	900	1000
---------------------	--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

1. Функции поступательного и вращательного движений (свободное внутреннее вращение)

S_T° , кал	74,367	74,434	77,579	80,016	82,009	83,694	85,154	86,442	87,593
$- \frac{F_T^\circ - E_O^\circ}{T}$	63,437	63,504	66,649	69,086	71,073	72,654	74,224	75,512	76,663
$C_P = 4R$	7,949								
$\frac{U_T^\circ - E_O^\circ}{T}$	10,93								

2. Функции, вызванные колебательными движениями

S_T° , кал	7,266	7,344	11,991	17,131	22,066	27,071	31,766	36,625	41,163
$- \frac{F_T^\circ - E_O^\circ}{T}$	2,302	2,351	4,160	6,334	8,453	10,737	13,075	15,461	17,700
$C_{\text{кал}}$	13,072	13,218	19,407	26,056	30,367	34,420	38,128	41,344	43,992

3. Функции, вызванные торможением внутреннего вращения ($Y=2000$ кал/моль)

$3(S_f^\circ - S^\circ)$	2,562	2,562	1,731	1,215	0,909	0,675	0,546	0,438	0,335
$- 3 \frac{F_T^\circ - F}{T}$	3,948	3,948	3,489	3,081	2,760	2,457	2,205	2,022	1,908
$3c$	6,156	6,156	5,553	4,965	4,311	4,203	3,972	3,789	3,636

4. Окончательные величины термодинамических функций ($Y=2000$ кал/моль)

S_T°	79,1	79,2	87,8	95,9	103,2	110,1	116,4	122,7	128,4
$- \frac{F_T^\circ - E_O^\circ}{T}$	61,8	61,9	67,3	72,3	76,8	80,9	85,1	89,0	92,5
$\frac{U_T^\circ - E_O^\circ}{T}$	17,3	17,3	20,5	23,6	26,4	29,2	31,2	33,7	36,0
C_P	27,18	27,33	32,91	38,97	42,63	46,57	50,05	53,08	55,58
$- (F_T^\circ - E_O^\circ)$	18 420	18 570	26 930	36 170	46 060	56 650	68 080	80 060	92 460
$U_T^\circ - E_O^\circ$	5160	5190	8210	11 800	15 840	19 710	25 020	30 310	36 000
F_T°	-55 580	-55 730	-64 090	-73 330	-83 220	-93 810	-105 240	-117 220	-129 620
U_T	- 3200	-31 970	-28 950	-25 370	-21 320	-17 450	- 12 140	- 6840	-1250
ΔF_T° , ккал	-15,346	-15,2	+ 5,6	+ 4,3	+14,6	+24,3	+ 35,2	+ 45,9	+ 56,5
ΔH_T° , ккал	-43,200	-43,3	-44,8	-46,0	-47,7	-48,5	- 48,7	- 48,8	49,0
ΔS_T°	-93,44	-93,7	-98,0	-100,7	-102,7	-103,9	-104,9	-105,2	-105,5

5. Функции ограниченного вращения ($Y=3000$ кал/моль)

$3(S_f^\circ - S^\circ)$	4,008	3,987	2,979	2,253	1,740	1,474	1,200	1,020	0,840
$- 3 \frac{F_T^\circ - E_O^\circ}{T}$	5,019	5,013	4,602	4,239	3,789	3,483	3,189	2,898	2,664
ΔF_T° , ккал	-14,8	-14,6	-5,0	+4,8	+15,3	+24,4	+35,9	+46,6	+57,4

$E_0^0 = 37160$ кал/моль (17,160). Для проверки полученных значений были рассчитаны свободные энергии и константы равновесия реакции



Для выбора высоты потенциала были взяты данные Кистяковского, рассчитанные для 400°K . Результаты расчета приведены в табл. 3, где указаны также значения ΔF_T^0 при потенциале в 3000 кал/моль для некоторых температур, рассчитанные из работы Кистяковского. Как видно из табл. 3, и для других температур в широком интервале ($300-1000^\circ$) совпадение хорошее. Для ряда температур ($300-500^\circ$) с интервалами в 50° рассчитан состав равновесной смеси для $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{HCl}$ в отношении 1 : 1 при давлении 1 атм. и 20 атм. (табл. 4). Полученные расчетные данные хорошо совпадают с указанными выше экспериментальными результатами.

Поступило
22 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. B. Kistiakowsky, C. H. Stauffer, J. Am. Chem. Soc., **59**, 165 (1937).
² Б. А. Кренцель, Н. А. Покотило, ЖПХ, **23**, № 8, 864 (1950). ³ С. Г. Энтелис, Кандидатская диссертация, Инст. хим. физики АН СССР, 1955. ⁴ I. P. McCullough et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1818 (1953). ⁵ A. Eucken, E. U. Franck, Zs. Elektrochem., **52**, 195 (1948). ⁶ J. Gordon, W. F. Giauque, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1509 (1948).

О. Н. БРЕУСОВ, член-корреспондент АН СССР А. В. НОВОСЕЛОВА
и Ю. П. СИМАНОВ

ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗЫ СИСТЕМЫ CsF—BeF₂ И ЕЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ С СИСТЕМАМИ ТИПА Me¹F—BeF₂

В развитие представлений Гольдшмидта ⁽¹⁾ о структурных моделях сложных окислов в наших и зарубежных лабораториях исследовались системы Me⁺F — BeF₂, которые могут рассматриваться как ослабленные фторидные «модели» систем типа Me²⁺O — SiO₂, где Me⁺: Li ⁽²⁻⁴⁾, Na ⁽⁴⁻⁷⁾; K ⁽⁸⁾; Rb ^(7, 9-11).

С точки зрения изменения устойчивости различных фторобериллатов представляло интерес исследовать систему CsF—BeF₂. Были применены дифференциально-термический и рентгенофазовый методы исследования.

Исходными веществами для получения фторобериллатов цезия и промежуточных составов системы служили Cs₂CO₃, CsCl и (NH₄)₂BeF₄.

В системе обнаружено четыре соединения: Cs₃BeF₅; Cs₂BeF₃; CsBeF₃; CsBe₂F₅. Все они легко получались сплавлением смесей компонентов, взятых в стехиометрических отношениях, а соли Cs₂BeF₄ и CsBeF₃ выделялись также из водных растворов. CsF получался разложением Cs₂CO₃ плавиковой кислотой и удалением избытка HF нагреванием выше 600°. При использовании CsCl ион Cl⁻ удалялся свежееосажденной окисью серебра.

Сплавы для термического анализа готовились из точных навесок проанализированных CsF·HF; Cs₂BeF₄; CsBeF₃ и BeF₂. Контроль за составом приготовленных сплавов велся до 50% BeF₂ (здесь и дальше — в мол. процентах) анализами на цезий, а свыше 50% — анализами на бериллий. Отклонение экспериментальных данных от расчетных не превышало 1 вес. % для фторида цезия и 0,6 вес. % для фтористого бериллия.

Сплавы с содержанием 0; 7; 13; 25; 31,5; 32, 4; 33,3; 42,7; 47; 50; 54,7; 60,7; 66,66; 85,4; 90,8 и 100% BeF₂ исследовались рентгенографически.

Изучение системы в области 0—33% BeF₂ представляло затруднение ввиду исключительной гигроскопичности фтористого цезия (в связи с чем во избежание гидролиза брался не CsF, а CsF·HF) и своеобразного явления выплывания сплавов по стенкам платиновых пробирок, применявшихся при термоанализе. Избежать этого можно было только при уменьшении скорости нагрева, поэтому часть диаграммы (рис. 1), до 15% BeF₂, построена только по кривым охлаждения. Остальная часть диаграммы построена по кривым нагревания, так как на менее чувствительных дифференциальных кривых охлаждения эффекты полиморфных превращений часто не отмечались. Кривая ликвидуса кварцеподобного фтористого бериллия менее

Таблица 1
Результаты анализов исходных веществ
для приготовления сплавов

Анализируемое вещество	Найдено, вес. %			Вычислено, вес. %		
	Be	Cs	F	Be	Cs	F
CsF·HF	—	79,92 ± 0,18	20,03 ± 0,06	—	77,32	22,11
BeF ₂	± 0,06	—	—	19,13	—	80,87
	2,68	74,92	—	2,571	75,77	21,65
Cs ₂ BeF ₄	± 0,06	± 0,51	—	4,53	66,80	28,67
	4,91	64,51	—			
CsBeF ₃	± 0,01	± 0,22	—			

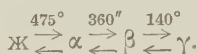
достоверна из-за сильного стеклообразования в этой области и связанной с этим нечеткостью границ эффектов на дифференциальных кривых.

Проводился высокотемпературный рентгеновский анализ образцов на камерах «Уникам» ⁽¹²⁾ в капиллярах из специального стекла, не содержащего силикатов, устойчивого до появления жидкой фазы, но не выше 600°.

Для CsF была определена т. пл. 688°, согласующаяся с литературными данными ⁽¹³⁾. При 14% BeF₂ и 598° CsF образует эвтектику с Cs₃BeF₅. Cs₃BeF₅ плавится инконгруэнтно при 659°. При температуре 617° это соединение претерпевает полиморфное превращение.

Для фторобериллата Cs₂BeF₄ определена т. пл. 793°. Это соединение имеет полиморфное превращение при 404°.

Соединение CsBeF₃ плавится конгруэнтно при 475° и имеет два полиморфных превращения:



Эвтектика Cs₂BeF₄ + CsBeF₃ лежит при 449° и 48% BeF₂.

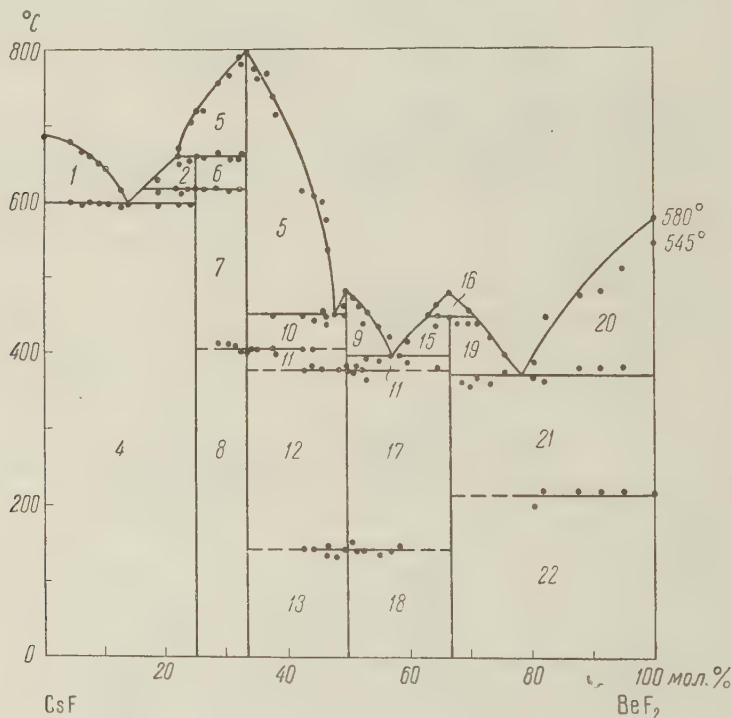


Рис. 1. Система CsF — BeF₂. Фазовые поля: 1 — CsF + ж, 2 — α-Cs₃BeF₅ + ж, 3 — β-Cs₃BeF₅ + ж, 4 — CsF + β-Cs₃BeF₅, 5 — α-Cs₂BeF₄ + ж, 6 — α-Cs₃BeF₅ + α-Cs₂BeF₄, 7 — β-Cs₃BeF₅ + α-Cs₂BeF₄, 8 — β-Cs₃BeF₅ + β-Cs₂BeF₄, 9 — α-CsBeF₃ + ж, 10 — α-Cs₂BeF₄ + α-CsBeF₃, 11 — β-Cs₂BeF₄ + α-CsBeF₃, 12 — β-Cs₂BeF₄ + β-CsBeF₃, 13 — β-Cs₂BeF₄ + γ-CsBeF₃, 14 — α-CsBeF₃ + β-CsBe₂F₅, 15 — β-CsBe₂F₅ + ж, 16 — α-CsBe₂F₅ + ж, 17 — β-CsBeF₃ + β-CsBe₂F₅, 18 — γ-CsBeF₃ + β-CsBe₂F₅, 19 — β-CsBe₂F₅ + ж, 20 — Q_B-BeF₂ + ж, 21 — β-CsBe₂F₅ + Q_B-BeF₂, 22 — β-CsBe₂F₅ + Q_H-BeF₂.

Соединение CsBe₂F₅ имеет полиморфное превращение при 450°, плавится конгруэнтно при 480° и образует эвтектики с CsBeF₃ (393° и 58,4% BeF₂) и с BeF₂ (367° и 77,5% BeF₂).

Обращает на себя внимание большое сходство диаграмм состояния систем CsF — BeF₂ и CsF — ZnF₂ ⁽¹⁴⁾. Рентгенофазовым анализом индивидуальность фторобериллатов цезия подтверждена. При высокотемператур-

ной рентгеновской съемке фтористого бериллия было найдено, что кварцеподобный фтористый бериллий существует до 580° , после чего плавится. Форма же подобная кристобалиту встречалась лишь до 535° , медленно переходя в кварцеподобную (заметно с 150°). Однако остается неясным, обусловлено ли исчезновение линий кристобалитоподобной формы BeF_2 выше этой температуры его плавлением. Высокотемпературным рентгеновским анализом были подтверждены полиморфные превращения у соединений CsBe_2F_5 и CsBeF_3 и показано отсутствие полиморфизма у фтористого цезия до 400° . $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение Cs_2BeF_4 не подтверждено, так как не удалось получить удовлетворительных снимков этого соединения на высокотемпературной камере. Температура $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения Cs_2BeF_5 лежит выше температуры устойчивости бессиликатных капилляров.

Для соединений Cs_2BeF_4 и CsBeF_3 определены по порошковым программам значения осевых параметров решеток, оказавшихся ромбическими. Для Cs_2BeF_4 осевые параметры ячейки равны: $a = 10,79 \text{ \AA}$; $b = 6,21 \text{ \AA}$; $c = 7,99 \text{ \AA}$. Пикнометрическая плотность $d_{20} = 4,23$, откуда $z = 3,91 \approx 4$ и $d_{\text{рентг}} = 4,35$. Рентгенограммы качения монокристалла показали примитивность ячейки. Интересно, что по соотношению осей Cs_2BeF_4 — лучший кристаллохимический аналог Ba_2SiO_4 , чем Rb_2BeF_4 (¹¹), несмотря на различие в радиусах.

Для CsBeF_3 найдены следующие параметры ячейки: $a = 7,18 \text{ \AA}$; $b = 4,44 \text{ \AA}$; $c = 11,96 \text{ \AA}$. Пикнометрическая плотность $d_{20} = 3,43$; $d_{\text{рентг}} = 3,46$.

На рис. 2 показана зависимость температур разрушения кристаллических решеток фторобериллатов (конгруэнтное плавление, инконгруэнтное плавление, распад в твердом состоянии) от радиусов катионов. Из диаграммы видно, что наиболее устойчивы соединения типа Me_2BeF_4 . Устойчивость соединения Me_2BeF_4 повышается от Li к Rb и незначительно уменьшается от рубидия к цезию. Для соединений MeBe_2F_5 температура разложения от Li к K почти не изменяется. Соединения этого состава у рубидия и цезия являются значительно более прочными и плавятся конгруэнтно.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, W. Sachariassen, Skr. Akad. Oslo, № 2, 117 (1926); № 8, 127 (1927).
- ² E. Thilo, H. Lehmann, Zs. anorg. Chem., 258, 332 (1949).
- ³ А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов, Е. И. Ярембаш, ЖФХ, 26, 1244 (1952).
- ⁴ D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., 33, 85 (1950).
- ⁵ А. В. Новоселова, М. Е. Левина, Ю. П. Симанов, А. Г. Жасмин, ЖОХ, 14, 385 (1944).
- ⁶ E. Thilo, H. Schröder, Zs. phys. Chem., 197, 9 (1951); 199, 125 (1952).
- ⁷ D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., 36, 185 (1953).
- ⁸ М. П. Борзенкова, А. В. Новоселова и др., Журн. неорг. хим., 1, в. 9, 2071 (1956).
- ⁹ Н. А. Торопов, Р. Г. Гребенщиков, Журн. неорг. хим., 1, в. 7, 1619 (1956).
- ¹⁰ Н. А. Торопов, Р. Г. Гребенщиков, Журн. неорг. хим., 1, в. 12, 2686 (1956).
- ¹¹ Р. Г. Гребенщиков, ДАН, 114, № 2, 316 (1957).
- ¹² H. Lipson, A. Wilson, J. Sci. Instr., 18, 144 (1941).
- ¹³ Фтор и его соединения, 1, ИЛ, 1953.
- ¹⁴ O. Schmidz-Du-Mont, H. Bornfeld, Zs. anorg. Chem., 287 (3), 120 (1956).
- ¹⁵ D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., 37, 7, 300 (1954).

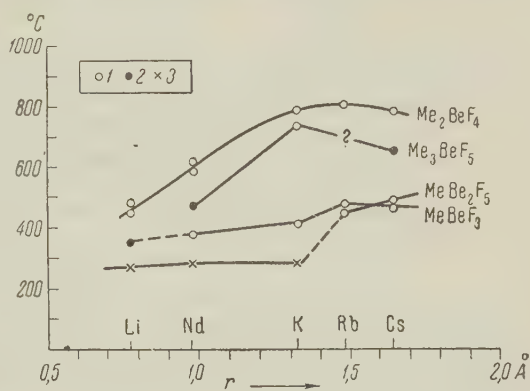


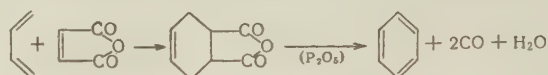
Рис. 2. Зависимость температур разрушения кристаллических решеток фторобериллатов от радиусов катионов. 1 — конгруэнтное плавление, 2 — инконгруэнтное плавление, 3 — разложение в твердом состоянии

Р. Я. ЛЕВИНА, В. Р. СКВАРЧЕНКО, Л. А. ЧЕРВОНЕВА,
Л. В. ФЕДОРЧУК и Т. Т. ВАСИЛЬЕВА

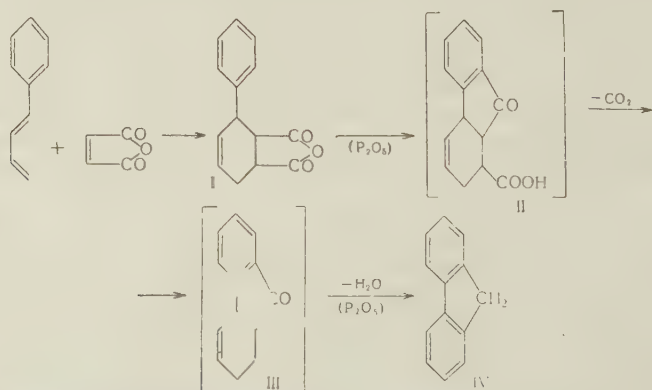
СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ФЛУОРЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 IX 1957)

Как было показано нами ранее (¹⁻⁶), действие пятиокиси фосфора на тетрагидрофталевые ангидриды — аддукты диеновых углеводородов (алкилбутадиенов и дициклоалкенилов) с малеиновым ангидридом, его гомологами (¹⁻⁵) и циклическими аналогами (⁶) приводит к образованию ароматических углеводородов; реакция протекает с выделением CO и H₂O:



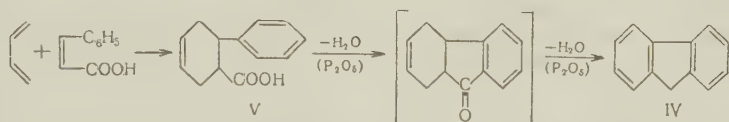
В настоящей работе изучалось действие пятиокиси фосфора на фенилтетрагидрофталевый ангидрид (I) — аддукт фенилбутадиена с малеиновым ангидридом. Оказалось, что в этом случае реакция приводит к образованию флуорена (с выходом 21%), а не дифенила, как можно было ожидать. Реакция протекает, по-видимому, через промежуточные стадии внутримолекулярного ацилирования бензольного кольца, приводящего к образованию тетрагидрофлуоренонкарбоновой кислоты (II), и дальнейшего декарбоксилирования ее в тетрагидрофлуоренон (III); последний под действием пятиокиси фосфора превращается в флуорен*:



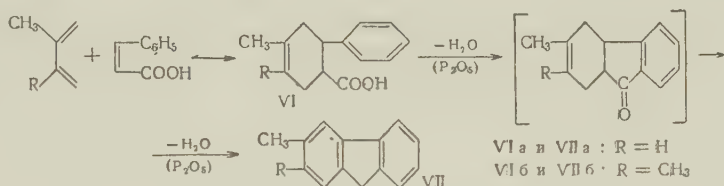
В дальнейшем мы видоизменили и упростили эту реакцию, применив в качестве исходного вещества вместо фенилтетрагидрофталевый ангидрид

* Возможность осуществления под действием пятиокиси фосфора каждой из указанных реакций подтверждается литературными данными — в литературе описано применение этого реагента для внутримолекулярного ацилирования бензольного ядра (^{7,8}), для декарбоксилирования кислот или их производных (⁹) и для превращения тетрагидроароматических кетонов (с карбонильной группой в цикле или вне его) в ароматические углеводороды (^{10,11}).

а фенилтетрагидробензойную кислоту — аддукт дивинила с коричной кислотой (V). При нагревании этого аддукта с пятиокисью фосфора был получен флуорен с выходом 63%:

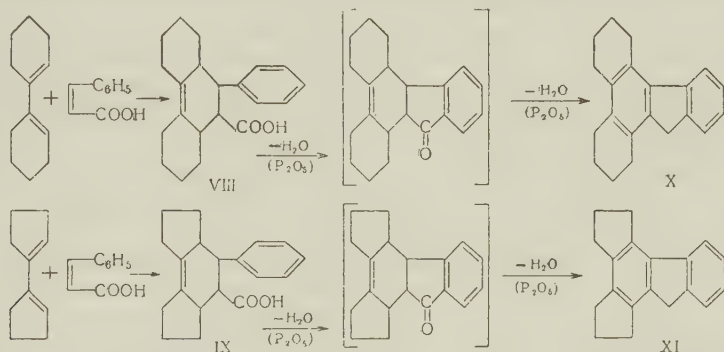


Из аддуктов¹ коричной кислоты с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном получены 3-метилфлуорен (выход 50%) и 2,3-диметилфлуорен (выход 53%):



Получение именно 3-метилфлуорена с т. пл. 87,5—88°, а не изомерного ему 2-метилфлуорена (т. пл. 104°) из аддукта изопрена с коричной кислотой подтверждает строение этого аддукта (VIa), как 4-метил-2-фенил-1,2,3,6-тетрагидробензойной кислоты.

Из аддуктов коричной кислоты с дициклогексеном (VIII) и дициклопентеном (IX) были получены 1,2,3,4-дициклогексанофлуорен (X) и 1,2,3,4-дициклопентанофлуорен (XI); выходы составляли 83,5% и 73%:



Таким образом, реакция 2-арил-1,2,3,6-тетрагидробензойных кислот (аддуктов диеновых углеводородов с коричной кислотой) с пятиокисью фосфора может быть рекомендована как новый препаративный метод синтеза углеводородов ряда флуорена.

Экспериментальная часть

Флуорен (IV) из аддукта 1-фенилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом. Смесь из 10 г 1-фенилбутадиена-1,3 (т. кип. 75—77°/6 мм; n_D^{20} 1,6088) и 7,5 г малеинового ангидрида осторожно нагревалась на водяной бане до начала реакции: затем нагревание прекращалось, и после охлаждения реакционная масса снова нагревалась в течение 10 мин. для завершения реакции. Полученный аддукт — 3-фенил-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (I; 12 г; 70%; т. пл. 119—119,5° (из петролейного эфира); по литературным данным⁽¹²⁾ т. пл. 120°) нагревался с пятиокисью фосфора (3,7 г) в колбе Вюрца; после окончания бурной реакции и прекращения выделения газа отгонялось 1,92 г (21%) флуорена, который очищался далее возгонкой в вакууме: т. пл. 113,5—114° (из спирта). Смешанная проба с заведомым флуореном плавилась без депрессии.

Найдено %: С 93,67; 93,75; Н 6,31; 6,21
C₁₃H₁₀. Вычислено %: С 93,97; Н 6,03

Пикрат: т. пл. 80—81° (из спирта). Литературные данные для флуорена: т. пл. 116°⁽¹³⁾; т. пл. пикрата 80—82°⁽¹⁴⁾.

Углеводороды ряда флуорена из аддуктов диеновых углеводородов с коричной кислотой.

Флуорен. Смесь коричной кислоты (т. пл. 133°; 50 г; 0,33 моля), дивинила (100 мл; 1,4 моля), абс. бензола (50 мл) и гидрохинона (0,2 г) нагревалась в автоклаве в течение 25 час. при 140°. Закристаллизовавшаяся реакционная масса после стояния в течение суток (на холоду), встряхивалась с раствором соды; содовый раствор подкислялся, продукт реакции извлекался эфиром и после отгонки эфира нагревался в вакууме при 140° для частичного удаления коричной кислоты (возгонкой); т. пл. остатка (20 г) 79—80°. Однако полученный аддукт V (2-фенил-1,2,3,6-тетрагидробензойная кислота), судя по температуре плавления (литературные данные⁽¹⁵⁾ т. пл. 101°) и данным анализа, все же содержал значительную примесь непрореагировавшей коричной кислоты (до 40%).

	Найдено	%: C 75,43; 75,56; H 6,66; 6,68
C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (аддукт).	Вычислено	%: C 77,22; H 6,93
C ₉ H ₈ O ₂ (коричная кислота).	Вычислено	%: C 72,96; H 5,44

Поскольку примесь коричной кислоты не могла мешать при реакции аддукта с P₂O₅ (специально поставленный опыт показал, что коричная кислота при нагревании с пятиокисью фосфора полностью осмоляется), он нагревался без дальнейшей очистки с пятиокисью фосфора (17 г) до прекращения вспенивания (не выше 300°); образовавшийся флуорен отгонялся далее в вакууме от реакционной смеси (6,2 г; выход 63%): т. пл. 115° (после возгонки при 2 мм и кристаллизации из спирта); смешанная проба с заведомым флуореном плавилась без депрессии. Т. пл. пикрата 79—80°. 9-Бензальфлуорен (продукт конденсации флуорена с бензальдегидом⁽¹⁶⁾) имел т. пл. 75—75,5° (из спирта); т. пл. пикрата 113—114° (из спирта). Литературные данные⁽¹⁶⁾: т. пл. 76°; т. пл. пикрата 115°.

3-Метилфлуорен (VIIa). Реакция между изопреном (17 г; 0,25 моля) и коричной кислотой (14,8 г; 0,1 моля) проводилась в автоклаве в растворе абс. бензола (20 мл) в присутствии гидрохинона (0,2 г) в течение 16 час. при 175—180°. После последовательной обработки содой и кислотой было выделено 15 г (70%) 4-метил-2-фенил-1,2,3,6-тетрагидробензойной кислоты (VIIa): т. пл. 125,5—126° (из петролейного эфира). Литературные данные⁽¹⁷⁾ т. пл. 126°. Полученный аддукт нагревался с пятиокисью фосфора (9,9 г) до прекращения вспенивания; продукт реакции отгонялся из реакционной смеси при 190—200°/10 мм. Получено 6,3 г (50%) 3-метилфлуорена, который после промывания щелочью и водой, высушивания, перегонки в вакууме и перекристаллизации из спирта плавился при 87,5—88°. Литературные данные т. пл. 88°⁽¹⁸⁾ (2-метилфлуорен плавится при 104°⁽¹⁹⁾).

2,3-Диметилфлуорен (VIIb). Аддукт из 2,3-диметилбутадиена (68 г диена; 0,83 моля) и коричной кислоты (86 г; 0,58 моля) получался по методике, приведенной для аддукта изопрена, но в ксилоле (150 мл). После охлаждения реакционной массы выпадал осадок аддукта (75 г) с т. пл. 156—157°. Из остатка после отгонки ксилола было выделено (последовательной обработкой 5% раствором едкого кали и соляной кислотой) еще 10 г аддукта. Полученная 4,5-диметил-2-фенил-1,2,3,6-тетрагидробензойная кислота (VIIb; выход 55%) плавилась при 159—160° (из уксусной кислоты). Литературные данные⁽²⁰⁾: т. пл. 159—160°. Нагреванием полученного аддукта (15 г) с пятиокисью фосфора (9 г) и последующей отгонкой образовавшегося углеводорода в вакууме получено 6,9 г (53%) 2,3-диметилфлуорена с т. пл. 123,5—124,5° (из спирта). Литературные данные⁽²¹⁾ т. пл. 123—124°. Т. пл. пикрата (в литературе не описан): 106° (из спирта).

	Найдено	%: N 10,05; 10,13
C ₂₁ H ₁₇ O ₇ N ₃ .	Вычислено	%: N 9,95

1,2,3,4-Дициклогексанофлуорен (X). Аддукт 1,1'-дициклогексенила с коричной кислотой ⁽²²⁾ (2-фенил-3,4,5,6-дициклогексано-1,2,3-б-тетрагидробензойная кислота; 7,5 г; т. пл. 321,5—222°; литературные данные ⁽²²⁾ т. пл. 221°) нагревался с пятиокисью фосфора (3,4 г); продукт реакции отгонялся в вакууме при 210—220°/2 мм. Полученный 1,2,3,4-дициклогексанофлуорен (5,5 г; 83,5%) имел т. пл. 129—129,5° (из петролейного эфира); в литературе не описан.

Найдено %: С 92,10; 91,80; Н 8,23; 8,31
 $C_{21}H_{22}$. Вычислено %: С 91,98 Н 8,02

Дициклогексанофлуорен (3 г) был превращен в дибензофлуорен нагреванием с селеном (3,4 г) в течение 7 час. при 340° (до полного прекращения выделения селенистого водорода). После извлечения реакционной массы кипящим бутиловым спиртом было выделено 2,2 г (76%) 1,2,3,4-дибензофлуорена т. пл. 159—159,5° (из бутилового спирта); т. пл. пикрата 153—154° (из бутилового спирта). Литературные данные ⁽²³⁾ т. пл. 158—159°; т. пл. пикрата 153—155°.

1,2,3,4-дициклопентанофлуорен (XI). Аддукт 1,1'-дициклопентенила (16 г) с коричной кислотой (14,6 г) получался по методике, описанной для дициклогексенила ⁽²²⁾, с тем отличием, что температура реакционной смеси поддерживалась при 160°. После окончания реакции аддукт был извлечен кипящим петролейным эфиром. Выход аддукта — 2-фенил-3,4,5,6-дициклопентано-1,2,3,6-тетрагидробензойной кислоты (IX) (в литературе не описана) составлял 53% (15 г); т. пл. 144—145°.

Найдено %: С 80,87; 81,06; Н 7,97; 8,05
 $C_{19}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 80,85; Н 7,80

Взаимодействием 5 г полученного аддукта с 2,5 г пятиокиси фосфора получено 3 г (73%) дициклопентанофлуорена с т. пл. 135—136° (из спирта). В литературе не описан.

Найдено %: С 92,34; 92,64; Н 7,43; 7,32
 $C_{19}H_{18}$. Вычислено %: С 92,67; Н 7,33

Т. пл. пикрата 176—176,5° (из ацетона).

Найдено %: Н 8,50; 8,43
 $C_{25}H_{21}O_7N_3$. Вычислено %: Н 8,83.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

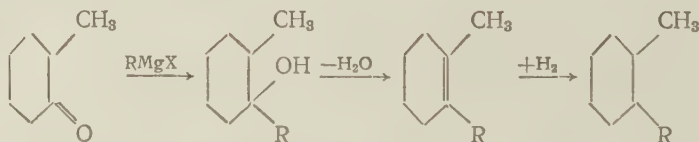
- ¹ Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, В. Н. Костин, Н. С. Катаева, ДАН, **91**, 95 (1953).
- ² Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Н. С. Катаева, Е. Г. Трещова, ЖОХ, **23**, 1998 (1953).
- ³ В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, **99**, 789 (1954).
- ⁴ В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Т. В. Кострома, ЖОХ, **25**, 1094 (1955).
- ⁵ В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, М. Г. Кузьмин, ЖОХ, **27**, 1784 (1957).
- ⁶ В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Л. А. Червоненко, Вестн. МГУ, № 5, 150 (1957).
- ⁷ V. C. E. Burgin, G. H. Elliot, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., **1940**, 727.
- ⁸ W. H. Perkins, R. Robinson, J. Chem. Soc., **1907**, 1073.
- ⁹ W. Mosby, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3600 (1953).
- ¹⁰ Р. Я. Левина, Ким Дяй Гир, В. Р. Скварченко, ЖОХ, **26**, 1884 (1956).
- ¹¹ А. А. Петров, Н. П. Сопов, ЖОХ, **24**, 298 (1954).
- ¹² O. Diels, K. Alder, Ber., **62**, 2081 (1929).
- ¹³ Н. Д. Зелинский, И. Н. Тиц, М. В. Гавердовская, Ber., **59**, 2591 (1926).
- ¹⁴ P. Barbier, Ann. Chim., (5), **7**, 479 (1876).
- ¹⁵ K. Alder, H. Vogt, N. Vogt, Lieb. Ann., **560**, 148 (1949).
- ¹⁶ J. Thiele, F. Henle, Lieb. Ann., **347**, 290 (1906).
- ¹⁷ K. Alder, K. Decher, K. Lienau, Lieb. Ann., **570**, 214 (1950).
- ¹⁸ D. Vorländer, A. Pritzsche, Ber., **46**, 1793 (1913).
- ¹⁹ O. Kruber, Ber., **65**, 1382 (1932).
- ²⁰ S. Fujise, Y. Horiuti, T. Takahashi, Ber., **69**, 2102 (1936).
- ²¹ E. D. Bergmann, G. Berthier et al., Bull. Soc. Chim. France [5], **18**, 669 (1951).
- ²² C. Weizmann, E. Bergmann, J. Berlin, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1331 (1938).
- ²³ E. Bergmann, F. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1805 (1938).

А. Л. ЛИБЕРМАН, И. М. КУЗНЕЦОВА, Н. И. ТЮНЬКИНА
и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ 1-МЕТИЛ-2-АЛКИЛЦИКЛОГЕКСАНЫ

О стереоизомерных диалкилциклогексанах в литературе до сих пор имеется очень мало сведений. Даже в сравнительно более изученном ряду цис- и транс-1,4-производных в настоящее время надежные данные о физических свойствах имеются лишь для пяти пар стереоизомеров (¹⁻⁵): 1,4-диметил-, 1-метил-4-этил-, 1-метил-4-изопропил-, 1-метил-4-трет.-бутил- и 1,4-диизопропилциклогексанов. В рядах же 1,2- и 1,3-производных пока вполне надежно разделены лишь 1,2- и 1,3-диметилциклогексаны (¹), 1-метил-2-этилциклогексаны (⁶) и 1-метил-3-трет.-бутилциклогексаны (⁴). Поэтому изучение данного класса соединений чрезвычайно интересно, хотя и представляет большие экспериментальные трудности.

Рассматривая сравнительно небольшое количество относящихся сюда данных, мы наталкиваемся на некоторые неожиданности. Так, оказывается, что цис-форма 1,4-диизопропилциклогексана кипит ниже транс-изомера (⁵), хотя по правилу Ауверса — Скита она должна была бы кипеть выше. Причина такой своеобразной инверсии температур кипения остается пока неясной и заслуживает дальнейшего изучения. В частности, было интересно выяснить, не встречаются ли подобные исключения и в других рядах диалкилциклановых углеводов, например в ряду 1,2-диалкилциклогексанов. С этой целью мы решили синтезировать и разделить на стереоизомеры несколько 1-метил-2-*n*-алкилциклогексанов. Синтезы проводились по единой схеме:



где R-*n*-пропил, *n*-гексан и *n*-гептил. Стереоизомеры разделялись в вакуум на ректификационных колонках эффективностью 100 т. т., причем перегонка производилась непрерывно в течение нескольких суток. Судя по результатам разгонки, все стереоизомеры получены в весьма чистом виде. Оказалось, что константы всех полученных в данной работе углеводов находились в согласии с правилом Ауверса — Скита. Поиски исключений из этого правила продолжаются.

1-метил-2-*n*-гексил- и 1-метил-2-*n*-гептилциклогексаны в литературе не упоминались, а 1-метил-2-*n*-пропилциклогексан был ранее получен лишь в виде смеси стереоизомеров (⁷), далее авторами цитируемой работы не разделявшейся.

Экспериментальная часть

Разгонки исходных, промежуточных и конечных продуктов производились на двух колонках (№№ 1 и 2) эффективностью, соответственно, 2

и 60 т. т. со стеклянной насадкой и трех колонках эффективностью 100 т. т. с медной насадкой; эти последние колонки вполне равноценны и все будут упоминаться под названием колонки № 3.

2-метилциклогексано-1 разного происхождения тщательно очищался перегонкой в вакууме на колонке № 3, причем отбирались фракции по 15—20 мл. Для каждой из них определялась кривая заморзания и для дальнейшей работы брались лишь фракции с т. зам. не ниже $-13,2^{\circ}$. Неудовлетворительные по чистоте фракции подвергались повторной перегонке. Таким путем было получено 911 г кетона, имевшего константы: т. зам. $-13,2^{\circ}$, n_D^{20} 1,4488; d_4^{20} 0,9251. Наиболее чистая из полученных нами фракций кетона имела константы: т. кип. $70,5^{\circ}/31,5$ мм, т. зам. $-12,7^{\circ}$ (см. рис. 1); остальные константы не отличались от приведенных выше. Судя по кривой заморзания и найденной нами криоскопической константе (0,0165 мол. долей/град), степень чистоты главной порции кетона равнялась 99,2%, самой чистой фракции — не ниже 99,9%. Наиболее надежные литературные данные ⁽⁸⁾ отвечают, по-видимому, менее чистому препарату: т. кип. $165,08^{\circ}/760$ мм, т. зам. -14° , d_D^{20} 0,9250.

Хлористый *n*-пропил (продажный) был перегнан на колонке № 2. Собранная фракция (440 г) имела свойства: т. кип. $46,6^{\circ}/760$ мм, n_D^{20} 1,3882, d_4^{20} 0,8920. По литературным данным ⁽⁸⁾: т. кип. $46,6^{\circ}/760$ мм, n_D^{20} 1,3888, d_4^{20} 0,8924.

Бромистый *n*-гексил был получен из продажного *n*-гексилового спирта, перегнанного предварительно на колонке № 1 и имевшего константы: т. кип. $157,4^{\circ}/760$ мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 0,8188. По литературным данным ⁽⁹⁾: т. кип. $157,4^{\circ}/760$ мм, n_D^{20} 1,4779, d_4^{20} 0,8189. Бромистый *n*-гексил (394 г), полученный действием на спирт смеси бромистоводородной и серной кислот ⁽¹⁰⁾, после перегонки в вакууме имел следующие константы: т. кип. $55,5^{\circ}/25$ мм, n_D^{20} 1,4476, d_4^{20} 1,1705.

По литературным данным ⁽⁹⁾: т. кип. $156,0^{\circ}/760$ мм, n_D^{20} 1,4478, d_4^{20} 1,1705.

Бромистый *n*-гептил был получен из продажного *n*-гептилового спирта, перегнанного в вакууме на колонке № 1 и имевшего следующие константы: т. кип. $82,4^{\circ}/16,5$ мм, d_D^{20} 1,4242, d_4^{20} 0,8219. По литературным данным ⁽¹¹⁾: т. кип. $176,8^{\circ}/760$ мм, n_D^{20} 1,4242, d_4^{20} 0,8219. Бромистый *n*-гептил получался так же, как и бромистый *n*-гексил. После перегонки в вакууме было получено 495 г бромистого *n*-гексила со следующими константами: т. кип. $76,0^{\circ}/23$ мм, n_D^{20} 1,4499, d_4^{20} 1,1336. По литературным данным ⁽¹¹⁾: т. кип. $180^{\circ}/760$ мм, d_4^{20} 1,1335.

2-метил-1-*n*-алкилциклогексано-1 были получены по Гриньяру. Во всех случаях применялся большой избыток гриньярова реактива для обеспечения более полного использования кетона, который, ввиду значительной трудности получения его в весьма чистом виде, представлял относительно большую ценность, чем галоидные алкилы. Все данные о выходах и константах полученных карбинолов, являющихся, по-видимому, смесями цис- и транс-форм, сведены в табл. 1.

1-метил-2-*n*-алкилциклогексены получались дегидратацией соответствующих карбинолов в присутствии водной щавелевой кислоты (метилэтилциклогексен) или 2—3 капель конц. серной кислоты и представляли собою смеси изомеров с разным положением двой-

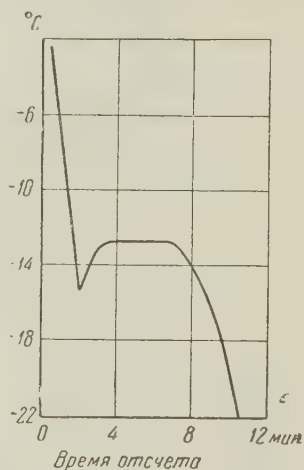


Рис. 1. Кривая заморзания метилциклогексана-1

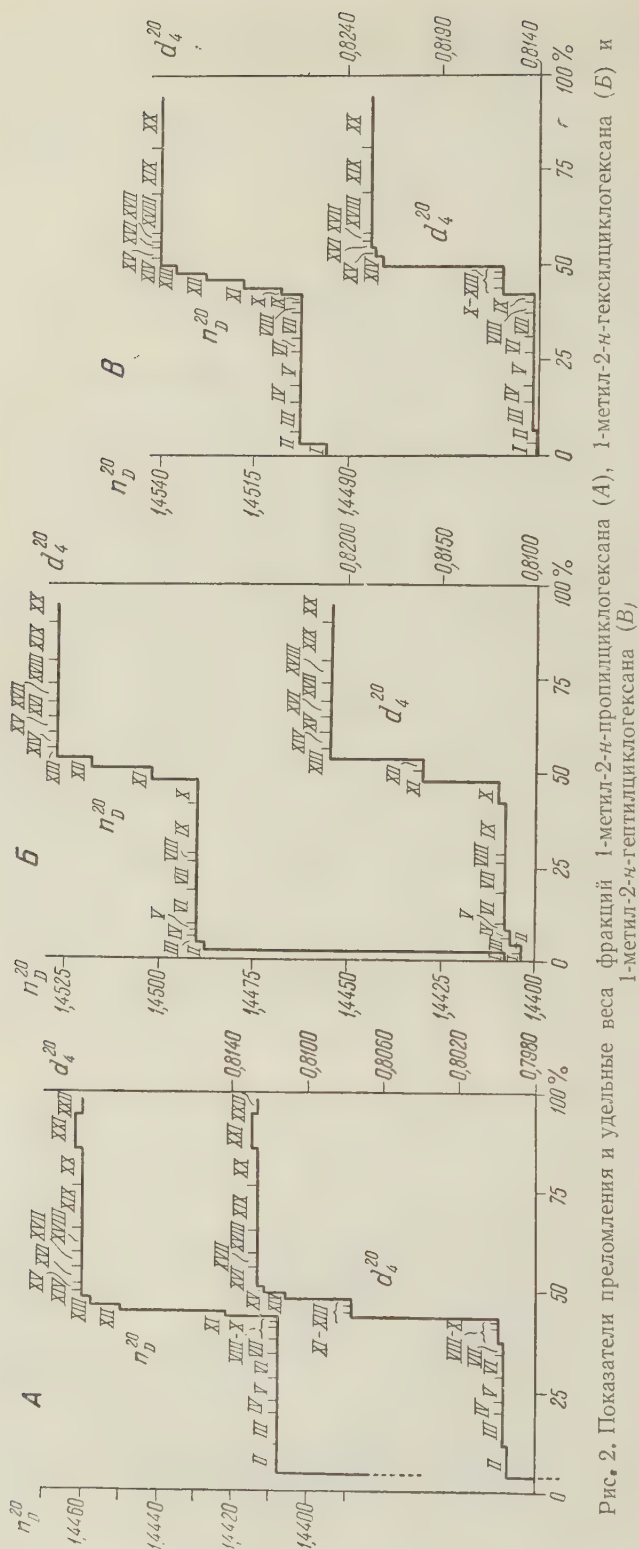


Рис. 2. Показатели преломления и удельные веса фракций 1-метил-2-*n*-пропилциклогексана (А), 1-метил-2-*n*-гептилциклогексана (В), 1-метил-2-*n*-гексилциклогексана (В) и

ной связи. Сведения о выходах и константах даны в табл. 2.

1-метил-2-*n*-алкилциклогексаны получались с выходами 88,9—96,5% гидрированием соответствующих циклоалкенов над платинированным углем (20% Pt) в каталитической печи при 150° и хроматографировались на силикагеле для удаления остатков непредельных. Для разделения на стереоизомеры было взято 169,8 г 1-метил-2-*n*-пропилциклогексана, 81,4 г 1-метил-2-*n*-гексилциклогексана и 100,7 г 1-метил-2-*n*-гептилциклогексана. Разделение производилось в вакууме на колонках № 3. На участках подъема температуры отбор производился с флегмовым числом 200—220, в период постоянной температуры флегмовое число снижалось до 120—150. В ходе разгонки дистилят собирался небольшими по объему фракциями (от 2 до 15 мл и лишь в редких случаях — меньше или больше этой величины), для каждой из которых определялись показатель преломления и удельный вес. Если дистилят в нескольких фракциях подряд имел совершенно одинаковые константы, он рассматривался как индивидуальный стереоизомер.

На рис. 2 показан ход констант фракций, полученных при разгонке. Свойства выделенных стереоизомеров сведены в табл. 3.

Таблица 1
Выходы и свойства 2-метил-1-алкилциклогексано-
лов-1

R	Взято в один синтез, мол.		Выход, % от теорет., считая на кетон	Получено во всех синтезах, г	Т. кип., °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
	кетона	галоидного алкила					
<i>n</i> -Пропил *	2,27	2,70	84,1	294,4	87—88/13	1,4651	0,9120
<i>n</i> -Гексил **	1,34	1,79	77,0	256,2	102,0/2,8	1,4655	0,8902
<i>n</i> -Гептил **	1,20	1,40	69,2	250,9	106,0/2,2	1,4660	0,8916

* По Синьяйго и Кремеру (?), т. кип. 65—67°/2 мм, n_D^{20} 1,4653, d_4^{20} 0,913.

** В литературе не описан.

Таблица 2
Выходы и свойства 1-метил-2-*n*-алкилциклогексенов

R	Выходы цикленов, % от теоретич.	Получено циклена, г	Т. кип., °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
<i>n</i> -Пропил *	82,7	193,6	169,0—172,0/745	1,4612	0,8273
<i>n</i> -Гексил **	88,3	200,5	78—80/2,5	1,4640	0,8312
<i>n</i> -Гептил **	94,7	130,0	78—80/1,8	1,4655	0,8326

* Синьяйго и Кремер (?) для 1-метил-2-*n*-пропилциклогексена-1 дают константы: т. кип. 177,3—177,5°/760 мм, n_D^{20} 1,4627, d_4^{20} 0,832

** В литературе не описан.

Таблица 3
Свойства стереоизомерных 1-метил-2-*n*-алкилциклогексанов

Углеводород		Т. кип., °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	<i>MRD</i>	
					выч.	найд.
1-метил-2- <i>n</i> -пропилциклогексан	транс	66,8/20,5	1,4408	0,7997	46,18	46,30
	цис	69,9/20,5	1,4460	0,8127		46,02
1-метил-2- <i>n</i> -гексилциклогексан	транс	111,2/13,8	1,4490	0,8116	60,26	60,26
	цис	114,0/14,0	1,4527	0,8208		60,06
1-метил-2- <i>n</i> -гептилциклогексан	транс	126,1/13,8	1,4503	0,8143	64,65	64,83
	цис	127,9/13,8	1,4540	0,8229		64,61

Поступило
18 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953. ² Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, ДАН, 101, 877 (1955). ³ Ф. Д. Россини, Б. Дж. Мэйр, А. Дж. Стрейф, Углеводороды нефти, Л., 1957. ⁴ К. Т. Serijan, P. H. Wise, L. C. Gibbons, J. Am. Chem. Soc., 71, 2265 (1949). ⁵ А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, ДАН, 107, 93 (1956). ⁶ S. F. Birch, R. H. Dean, E. V. Whitehead, J. Org. Chem., 19, 1449 (1954). ⁷ F. K. Signaigo, P. L. Cramer, J. Am. Chem. Soc., 55, 3326 (1933). ⁸ J. Timmermans, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, N. Y., 1950. ⁹ R. Bilters, Bull. Soc. Chim. Belg., 44, 576 (1935). ¹⁰ Синтезы органических препаратов, 1, ИЛ, 1949, стр. 111. ¹¹ L. Deffet, Bull. Soc. Chim. Belg., 40, 385 (1931).

Л. М. ЛИТВИНЕНКО, Р. С. ЧЕШКО и С. В. ЦУКЕРМАН

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ УДАЛЕННЫХ ДРУГ ОТ ДРУГА АТОМНЫХ
ГРУППИРОВОК ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ ДВУХ БЕНЗОЛЬНЫХ ЯДЕР,
СВЯЗАННЫХ МОСТИКОВЫМ ЗВЕНОМ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 8 X 1957)

В области количественного изучения химическими методами взаимного влияния атомов или атомных группировок, проявляющегося через такую простейшую ароматическую систему, как бензольное кольцо, к настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал. Что же касается исследований с указанной точки зрения более сложных ароматических систем, включающих в себя несколько бензольных ядер, то здесь пока встречаются лишь единичные и разрозненные публикации. Так, на основании изучения кинетики реакции ацилирования ряда аминопроизводных бифенила нами было показано, что взаимодействие заместителей через систему, состоящую из двух непосредственно связанных между собою бензольных колец, хотя и значительно ослаблено по сравнению с тем, что наблюдается у аналогичных производных бензола, но все еще довольно велико (¹⁻³).



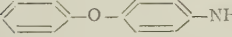
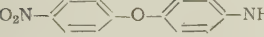

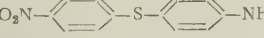
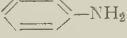
Интересно было выяснить, проявится ли, и если проявится, то каким образом, взаимодействие резко различных по своей природе заместителей, например групп NO_2 и NH_2 , находящихся на противоположных концах в молекулах таких соединений, у которых в отличие от ранее изученных производных бифенила бензольные кольца не соединены непосредственно, а изолированы друг от друга разъединяющим их звеном. Нам не удалось встретить в литературе указаний о том, чтобы к разрешению подобных вопросов с более или менее количественной точки зрения привлекались химические методы исследования, однако у ряда таких систем изучались оптические свойства. Н. А. Валяшко и В. Ф. Лаврушину (^{4, 5}) по данным измерения спектров поглощения дифенилметана и его производных удалось констатировать, что бензольные кольца у этих веществ взаимодействуют между собою через мостиковую метиленовую группу. К аналогичному выводу пришел Р. С. Цеханский (⁶) при изучении природы цветности, возникающей у некоторых производных дифенилметана, а Джаффе (⁷) — при сопоставлении спектров поглощения ряда соединений элементов V и VI групп периодической системы элементов, содержащих фенильные группы. А. Х. Халилов (⁸) путем измерения интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния показал, что в дифенилметане и 1,2-дифенилэтане имеет место значительное взаимодействие бензольных ядер через связывающие их алифатические группировки, тогда как тот же метод, примененный для дифенилоксида, не дает возможности однозначно ответить на вопрос, происходит ли взаимодействие бензольных ядер в этом случае. По мнению В. А. Исмаильского и А. М. Сиимова (⁹), замена в конъюгированной цепи группы $-\text{CH}=\text{CH}-$, связы-

вающей ароматические радикалы, атомами N, O или S ведет к изменению механизма передачи электронных влияний по этой цепи: указанные атомы являются изоляторами для эффекта сопряжения и могут быть проводниками только индукционного эффекта. Кох⁽¹⁰⁾ отмечает, что в диарилсульфидах обнаруживается так называемое квазисопряжение между ароматическими ядрами. О возможности передачи эффекта сопряжения через группу NH недавно высказался А. А. Хархаров⁽¹¹⁾. Однако Броде⁽¹²⁾, опираясь на те же спектроскопические данные, делает вывод о том, что группировки и атомы O, S, CH₂ и NH, связывающие непредельные органические радикалы, являются изоляторами для электронного взаимодействия между последними. Точно так же Манджини и Пассерини⁽¹³⁾ пришли к заключению, что серый мостик у ароматических сульфидов нельзя рассматривать в качестве проводника сопряжения.

Настоящее сообщение посвящено изучению указанного вопроса с помощью химического метода. Здесь мы излагаем результаты исследования кинетики реакции ацилирования 4-аминодифенилоксида, 4-амино-4'-нитрофенилоксида и соответствующих им сульфидов *n*-нитробензоилхлоридом в бензольном растворе. Примененная методика измерения скорости ацилирования является улучшенным вариантом предложенной нами ранее методики⁽¹⁴⁾ и состоит в том, что в определенный момент реакция прерывалась вливанием в смесь реагирующих веществ диэтиламина, после чего потенциометрическим титрованием нитритом натрия⁽¹⁵⁾ определялся непрореагировавший амин.

Бимолекулярные константы скорости (*k*), энергия (*E*) и энтропия (ΔS) активации, а также фактор частоты (*PZ*) вычислялись, как указано в прежних сообщениях^(2, 3). Числовые результаты для каждой из исследованных реакций собраны в табл. 1. В ней же приведены некоторые данные для ранее изученных реакций.

Таблица 1

Амин	<i>k</i> 25°, л/моль·сек.	<i>k</i> 50°, л/моль·сек.	<i>E</i> , кал/моль	<i>PZ</i> , л/моль·сек.	ΔS^{\ddagger} , кал/град·моль	<i>f</i> 25°
	0,533 ± 0,010	0,11 ± 0,02	5600	7,1 · 10 ³	-42,8	10,6
	0,0505 ± 0,0011	0,118 ± 0,003	6500	2,9 · 10 ³	-44,7	
	1,23 ± 0,03	2,60 ± 0,11	5550	1,49 · 10 ⁴	-41,5	12,1
	0,102 ± 0,003	0,273 ± 0,006	7500	3,4 · 10 ⁴	-39,9	
	0,120 ± 0,006	0,300 ± 0,012	7000	1,70 · 10 ⁴	-41,2	23,8
	0,00504 ± 0,00018	0,0178 ± 0,0008	9700	6,3 · 10 ⁴	-38,5	
	0,580 ± 0,018	—	—	—	—	

Из табл. 1 видно, что в отличие от фенильной группы, обладающей очень слабым электроакцепторным свойством^(1, 2), группа C₆H₅O — обнаруживает довольно заметное электронодонорное действие, так как константа скорости при переходе от анилина к 4-аминодифенилоксиду увеличивается более, чем вдвое. Аналогичная же группа C₆H₅S, напротив, имеет явно выраженную электроакцепторную природу, потому что ее введение в паразоложение молекулы анилина приводит к уменьшению скорости ацилирования почти в пять раз.

При сопоставлении экспериментальных данных, характеризующих какую-либо молекулярную систему с точки зрения ее проводимости взаимного влияния заместителей, удобно пользоваться отношением констант

скоростей для реакций незамещенного и замещенного соединений, показывающим, как изменяется скорость реакции при действии данного заместителя через такую систему на реагирующую группировку (например, в нашем случае указанной характеристикой является отношение констант скоростей ацилирования амина без NO_2 -группы и амина, содержащего эту группу в 4'-положении). Это отношение констант мы назовем фактором передачи электронного взаимодействия заместителей, обозначив его буквой f .

При сравнении молекулярных систем дифенилоксида и дифенилсульфида с системой бифенила следовало как будто бы ожидать, что наличие в первых двух системах атомов О и S, разъединяющих бензольные ядра, должно обусловить здесь значительно более слабое взаимодействие между группами NO_2 и NH_2 , чем это наблюдается в случае системы бифенила, где ароматические кольца соединены непосредственно. Однако результат получился весьма неожиданный: из сравнения значений фактора f_{25° (см. табл. 1) следует, что взаимодействие рассматриваемых заместителей при переходе от системы бифенила к системам дифенилоксида и соответствующего сульфида не только не уменьшилось, а, наоборот, даже слегка увеличилось в случае кислородсодержащего соединения и стало заметно сильнее в молекуле производного дифенилсульфида. Таким образом атомы О и S, пространственно раздвигая два бензольных ядра, по сути дела не играют роли изоляторов между ними в передаче электронных влияний. Отмеченный факт при наличии еще небольшого экспериментального материала по изучению химическими методами подобных систем объяснить в настоящее время нелегко, но, вероятнее всего, существенное значение здесь могут иметь не только особенности пространственного строения рассматриваемых соединений (чего мы пока в настоящем сообщении касаться не будем), а и наличие у них при атомах О и S необобщенных p -электронов, участвующих в сопряжении с ароматическими ядрами (p , π -сопряжение по определению А. Н. Несмеянова и М. И. Кабачника (¹⁶)). Но в чем бы ни заключалась причина своеобразного поведения изучаемых нами аминопроизводных, все же в данный момент бесспорным остается то, что эффект удаления одного из рассматриваемых заместителей от другого как у производного дифенилоксида, так и его тиоаналога перекрывается каким-то новым фактором, способствующим передаче взаимодействия этих заместителей через систему двух бензольных ядер, соединенных между собой мостиковыми атомами О и S.

Следует отметить, что оптические методы исследования, широко применяемые для изучения взаимного влияния атомов в системах, подобных здесь рассматриваемым, часто приводят, как уже указывалось выше, к противоречивым результатам и не всегда позволяют раскрыть те же стороны интересующей нас проблемы, что и химические методы. Уже при визуальном сравнении интенсивно окрашенного в оранжево-красный цвет 4-амино-4'-нитробифенила со светло-желтыми 4-амино-4'-нитродифенилоксидом и соответствующим сульфидом легко прийти к выводу о гораздо более сильном взаимодействии групп NO_2 и NH_2 у производного бифенила, что в действительности и подтверждается спектроскопическими исследованиями таких соединений (¹³, ¹⁷, ¹⁸). Однако нет никаких оснований к тому, чтобы отмеченную противоречивость результатов по изучению взаимного влияния заместителей в данных системах оптическими и химическими методами отнести на счет каких либо экспериментальных пороков одного из этих методов. Однако указанное противоречие является лишь кажущимся. Дело в том, что каждый из этих методов сам по себе не позволяет с достаточной полнотой охарактеризовать все многообразные стороны той сложной проблемы, которую мы называем взаимным влиянием атомов и атомных групп, непосредственно между собою не связанных. Примером этого и служит рассмотренный нами случай, а все вышеизложенное является наглядным свидетельством того, что такие вопросы необходимо изучать комплексно с привлечением не только оптических и вообще физических методов, но и

химических методов, отдавая предпочтение данным по кинетике и равновесию химических реакций, как наиболее строгим и точным.

Относительно того, как можно охарактеризовать исследованные в этой работе реакции с привлечением энергетических показателей, мы ограничиваемся лишь замечанием о том, что указанные реакции, как и ранее нами изученные (1^{-3}), протекают при очень низких значениях энергий и энтропий активации.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
1 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Укр. хим. журн., **20**, 194 (1954).
² Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 860. ³ Л. М. Литвиненко, С. В. Цукерман, А. П. Греков, ДАН, **101**, 265 (1955). ⁴ Н. А. Валяшко, В. Ф. Лаврушин, Бюлл. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, № 6, 13 (1941). ⁵ В. Ф. Лаврушин, ДАН, **86**, 309 (1952). ⁶ Р. С. Цеханский, Кандидатская диссертация, М., 1953. ⁷ Н. Jaffé, J. Chem. Phys., **22**, 1430 (1954). ⁸ А. Х. Халилов, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 588 (1953). ⁹ В. А. Измаильский, А. М. Симонов, ЖОХ, **7**, 508 (1937); **16**, 1659, 1667 (1946). ¹⁰ Н. Koch, J. Chem. Soc., 1949, 387. ¹¹ А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 417. ¹² W. Brode, Chemical Spectroscopy, 1945, p. 218, 221, 223. ¹³ A. Mangini, R. Passerini, J. Phys. Radium, **15**, 625 (1954). ¹⁴ Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Укр. хим. журн., **21**, 66 (1955). ¹⁵ Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Журн. анал. хим., **10**, 164 (1955). ¹⁶ А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1955). ¹⁷ D. Sherwood, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1350 (1942); R. Sandin, R. Jones, E. Miller, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5073 (1952). ¹⁸ H. Szmant, J. McIntosh, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4356 (1951).

Г. М. МАМЕДАЛИЕВ и С. М. АЛИЕВ

**ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ КЕРОСИНА ТЕРМИЧЕСКОГО
КРЕКИНГА В ПРИСУТСТВИИ ЛЕГКОГО МАСЛА ПИРОЛИЗА
НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 28 X 1957)

В наших исследованиях (¹⁻⁵) было показано, что в процессе каталитической переработки различных нефтяных дистиллатов в присутствии бензола и толуола над алюмосиликатами происходит глубокая ароматизация углеводородов исходного дистиллата и что среда упомянутых ароматических соединений благоприятствует течению этой реакции.

В развитии упомянутых работ изучение процесса каталитической ароматизации нефтяных дистиллатов в присутствии легкого масла пиролиза нефтяного сырья представляет важный практический интерес. Такой процесс, наряду с глубокой стабилизацией легкого масла, обеспечивает получение дополнительного количества низкомолекулярных ароматических углеводородов, приобретающих исключительно важное значение для развития современных процессов нефтехимического синтеза.

В настоящей работе приводятся основные результаты исследований процесса каталитической ароматизации керосина термического крекинга в присутствии легких масел пиролиза над синтетическими алюмосиликатами.

В качестве исходных продуктов были использованы керосин термического крекинга и легкое масло различных пиролизных производств.

Характеристика указанных продуктов приведена в табл. 1.

Крекинг-керосин выкипает в пределах 125—310°, иодное число его 50,5. Выход фракции до 205°—32,2%. Весовое содержание непредельных, парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в нем, соответственно, было 31,1; 45,6; 16,9 и 6,4%. В исследованиях (^{6, 7}) было показано, что непредельные углеводороды керосина термического крекинга в основном представляют соединения циклического строения.

Легкое масло смолы пиролиза этан-пропановой фракции, практически не содержит парафиновых и нафтеновых углеводородов. Количество ароматических и непредельных соединений в нем, соответственно, было 73,8 и 26,2%. Установлено, что непредельные углеводороды упомянутого легкого масла в основном состоят из стирола, индена и их гомологов. Спектральное исследование выделенной из легкого масла фракции 140—145° показало на присутствие в ней около 90% стирола. Фракция 175—185° отличается высоким содержанием индена (181).

Легкое масло пиролиза смешанного тяжелого дистиллатного сырья, полученное с Бакинского завода Нефтегаз, выкипало в пределах 42,5—232°. Количество непредельных соединений в нем обычно составляет 31—33%, ароматических 60—65%, суммы парафиновых и нафтеновых углеводородов 5—9%. Опыты проводились на лабораторной установке проточного реактора, схема которой была приведена в работах (^{1, 4}). Характеристика исходных

смесей, полученных катализаторов и их основных ароматических фракций приведена в табл. 2 и 3.

Таблица 1

Характеристика керосина термического крекинга и легких масел пиролиза нефтяного сырья

	Керосин термического крекинга		Легкое масло пиролоза			
			этан-пропановой фракции		тяжелого дистиллатного сырья	
	выход фракц., вес. %	n_D^{20}	выход фракц., вес. %	n_D^{20}	выход фракц., вес. %	n_D^{20}
Фракционный состав,						
Н. к., °C	125,0		40,0		42,5	
до 50	—	—	0,58	1,4675	0,65	1,4355
50—76	—	—	1,57	1,4845	2,58	1,4372
76—78	—	—	0,80	1,4942	0,90	1,4762
78—83	—	—	53,82	1,4999	17,80	1,4870
83—88	—	—	0,50	1,4559	0,90	1,4800
88—95	—	—	0,30	1,4951	0,95	1,4770
95—103	—	—	0,45	1,4950	1,00	1,4750
103—108	—	—	0,40	1,4830	0,93	1,4762
108—113	—	—	15,88	1,4962	30,20	1,4890
113—118	—	—	0,50	1,4541	1,05	1,4760
118—125	—	—	0,45	1,4945	1,15	1,4740
125—132	4,07	1,4175	0,90	1,4992	2,00	1,4732
132—136	0,52	1,4282	0,52	1,5030	1,48	1,4740
136—144	1,60	1,4283	6,38	1,5260	17,48	1,4890
144—149	0,95	1,4316	0,70	1,5240	0,62	1,4925
149—160	3,18	1,4345	1,00	1,5290	2,30	1,4929
160—165	1,00	1,4382	1,81	1,5310	2,95	1,4952
165—175	3,67	1,4400	1,30	1,5420	4,45	1,5030
175—180	2,70	1,4435	1,05	1,5540	3,01	1,5100
180—185	2,85	1,4453	1,50	1,5541	0,85	1,5170
185—к. о.	11,70	1,4493	5,01	1,5546	5,05	1,5472
Конец отг., °C	205,0		200,0		232,3	
Общий выход, %	32,24		95,4		95,3	
Остаток, %	66,93		4,1		4,1	
Потери, %	0,83		0,5		0,6	
n_D^{20}	1,4560		1,5102		1,4915	
d_4^{20}	0,8120		0,8888		0,8592	
Сульфуремость, %	35,6		100,0		95,4	
Молекулярный вес	157		94,0		118,2	
Иодное число						
Групповой химический состав, вес. %	50,5		70,5		66,9	
парафины	45,6		—		4,0	
нафтены	16,9		—		31,2	
непредельные ароматические;	31,1		26,2			
бензол	—		51,5		17,4	
толуол	—		15,0		29,0	
C_8	—		2,5		13,0	
C_9 и выше	6,4		4,8		4,4	

Весовое соотношение крекинг-керосина и легкого масла пиролиза этан-пропановой фракции в смеси было 1 : 2. Содержание бензольной, толуольной и ксилольной фракций в ней составляло 34,9; 8,5 и 4,1%. Йодное число смеси было 65,2; фракций: бензола 14,7, толуола 17, ксилола 145.

При температуре 525°, давлении 15 атм и скорости 0,5 л/л·час в результате однократной переработки смеси достигается полная химическая стабилизация непредельных углеводородов. Происходит глубокая ароматизация керосина термического крекинга. Йодное число продукта снижается до 0,2. Сульфуремость катализатора 92,3%. Содержание бензола, толуола, ксилолов, соответственно, равно 41,5; 15,1 и 9,2 % на катализатор. Бромные числа целевых ароматических углеводородов колеблются в пределах 0,08—0,2; сульфуремость 94—97%. Выход катализатора составляет 91%, газа 3,8% и кокса 4,6%.

Таблица 2

Характеристика продуктов каталитической переработки смеси керосина термического крекинга и легких масел пиролиза нефти. Температура 525° С; давление 15 атм; скорость 0,5 л/л. час; продолжительность цикла 30 мин.

	сырье: крекинг-керосин и легкое масло пиролиза газа (вес. отн. 1:2)		катализат опыта № 75		сырье: крекинг-керосин и легкое масло пиролиза соляровой фракции (вес. отн. 1:2)		катализат опыта № 81	
	выход фракц., вес. %	n_D^{20}	выход фракц., вес. %	n_D^{20}	выход фракц., вес. %	n_D^{20}	выход фракц., вес. %	n_D^{20}
Фракционный состав, Н.к., °С	40,0		36,0		42,0		36,1	
до 50	0,13	—	3,26	1,3761	0,30	1,3711	0,63	1,3920
50—76	0,53	1,4520	1,00	1,4416	1,96	1,4733	1,93	1,4185
76—78	0,50	1,4860	0,60	1,4800	1,20	1,4825	0,50	1,4675
78—83	34,90	1,4910	41,50	1,4965	10,80	1,4894	17,30	1,4840
83—88	0,48	1,4960	0,20	1,4913	0,98	1,4760	0,28	1,4710
88—95	0,78	1,4942	0,35	1,4880	0,78	1,4835	0,30	1,4725
95—103	0,48	1,4930	0,28	1,4862	1,18	1,4833	0,48	1,4720
103—108	0,62	1,4938	0,45	1,4863	1,30	1,4832	0,45	1,4780
108—113	8,48	1,4956	15,10	1,4913	19,11	1,4852	24,43	1,4915
113—118	1,00	1,4941	0,48	1,4870	1,58	1,4778	0,60	1,4840
118—125	1,33	1,4942	0,50	1,4870	1,13	1,4768	0,33	1,4780
125—132	0,90	1,4980	0,53	1,4871	1,19	1,4770	0,40	1,4810
132—136	1,03	1,4990	0,38	1,4872	0,65	1,4780	0,40	1,4875
136—144	4,13	1,5110	9,20	1,4900	10,23	1,4816	17,83	1,4903
144—149	0,53	1,4995	0,43	1,4858	1,53	1,4812	0,33	1,4881
149—160	3,10	1,4873	3,25	1,4833	3,57	1,4770	5,00	1,4860
160—165	1,10	1,4830	2,60	1,4800	4,47	1,4760	2,30	1,4855
165—175	2,00	1,4815	1,21	1,4795	2,23	1,4716	3,73	1,4835
175—180	1,33	1,4800	0,85	1,4790	1,67	1,4741	1,83	1,4810
180—185	1,65	1,4810	1,15	1,4800	1,20	1,4718	0,75	1,4800
185—к.о.	10,60	1,4880	4,53	1,4900	2,45	1,4722	6,70	1,4800
Конеч отгона, °С	205,0		204,5		195,0		205,0	
Общий выход, вес. %	75,6		87,87		69,51		87,5	
Остаток, %	22,4		11,70		29,70		10,6	
Потери, %	2,0		0,43		0,79		1,9	
n_D^{20}	1,4919		1,4852		1,4802		1,4890	
d_4^{20}	0,8603		0,8514		0,8447		0,8398	
Сульфуремость, %	78,0		92,3		76,4		92,0	
Йодное число	65,2		0,22		61,4		0,22	
Материальн. баланс, вес. %								
катализат	—		91,0		—		91,4	
газ	—		3,8		—		3,8	
кокс	—		} 5,2		—		} 4,8	
потери	—				—			

Таблица 4

Материальный баланс процесса

Продукт	Опыт № 75		Опыт № 81	
	взято	получено	взято	получено
Керосин термического крекинга	33,3	—	33,3	—
Легкое масло пиролиза газа	66,7	—	—	—
Легкое масло пиролиза тяжелого дистиллатного сырья	—	—	66,7	—
Стабильная фракция (н.к. 205°)	—	—	—	—
В том числе:				
бензол (78—83°)	34,9*	80,0	—	80,2
толуол (108—113°)	8,5*	37,8	10,8*	15,0
ксилолы и этилбензол (136—144°)	4,1*	14,7	19,1*	23,4
Остаток выше 205°	—	9,0	10,2*	16,3
газ	22,4	10,6	29,1	9,7
кокс	—	3,8	—	3,8
потери	—	} 5,6	—	} 6,5

* Сырые ароматические фракции.

до 0,2. Наблюдается заметное увеличение выхода фракций бензола, толуола и ксилолов.

Спектральное исследование ксилольной фракции катализаторов показало,

Характеристика смеси легкого масла пиролиза тяжелого дистиллатного сырья с керосином термического крекинга и полученного при переработке этой смеси катализата приведена также в табл. 2 и 3.

При оптимальных условиях происходит глубокая деструкция углеводородов керосина. Выход фракции, выкипающей выше 200°, снижается от 30 до 10% и, наоборот, происходит увеличение выхода фракции, выкипающей до 200°. Йодное число снижается от 61

что количество пара-, орто- и мета-изомеров и этилбензола в их смеси, соответственно, составляет 22—25; 29—35; 37,5—46 и 2—5,7%.

В табл. 4 приведен материальный баланс характерных опытов.

Таблица 3
Характеристика основных ароматических фракций

	Фракция сырья: крекинг-керосин и легкое масло пиролиза газа (вес. отн. 1:2)	Фракция катали- зата опыта № 75	Фракция сырья: крекинг-керосин и легкое масло пиролиза сырого- вой фракции (вес. отн. 1:2)	Фракция катали- зата опыта № 81
Фракция 78—83° выход на катализат, %	34,9	41,5	10,8	17,3
n_D^{20}	1,4990	1,4965	1,4894	1,4840
d_4^{20}	0,8668	0,8659	0,8595	0,8511
Сульфуремость, %	100,0	97,0	94,5	90,1
Бромное число	14,7*	0,2	48,7*	0,1
Фракция 108—113° выход на катализат, %	8,48	15,10	19,11	24,43
n_D^{20}	1,4956	1,4913	1,4852	0,4915
d_4^{20}	0,8655	0,8601	0,8532	0,8630
Сульфуремость, %	100,0	96,0	92,5	96,9
Бромное число	16,9*	0,08	18,9*	0,1
Фракция 136—144° выход на катализат, %	4,13	9,2	10,23	17,83
n_D^{20}	1,5110	1,4900	1,4866	1,4903
d_4^{20}	0,8794	0,8601	0,8545	,8606
Сульфуремость, %	100,0	94,6	94	94,9
Бромное число	145,0*	0,08	87,5*	0,16

* Йодное число.

Выход широкой фракции (н. к. 205°) составляет около 80% на исходную смесь. Выход бензола в случае переработки смеси крекинг-керосина с легким маслом пиролиза газа был 37,8%, толуола 14,7% и ароматических углеводородов C_8 —9,0%. При переработке смеси легкого масла пиролиза тяжелого дистиллатного сырья с керосином термического крекинга выход бензола составляет около 15,0%, толуола 23%, ксилолов и этилбензола 16,3 вес.% на перерабатываемое сырье.

Газообразные продукты опытов состояли из 86—87% метана и его гомологов, 9—10% водорода и 3—3,5% непредельных углеводородов.

Предложенный процесс ароматизации продуктов термического крекинга и пиролиза нефти представляет перспективное направление в развитии производства ароматических углеводородов и его широкое применение позволит значительно увеличить ресурсы бензола, толуола и ксилолов.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
26 X 1957

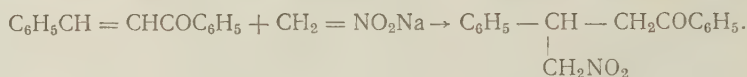
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. М. Мамедалиев, Каталитическая переработка нефтяных дистиллатов при низких давлениях, Докторская диссертация, Инст. нефти АН СССР, 1954. ² Г. М. Мамедалиев, авт. свид. Регистр. Гостехники, № 423—50—1. ³ Г. М. Мамедалиев, авт. свид. Регистр. Гостехники, № 424—50—1. ⁴ А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев и др., ДАН, 112, № 6. 1071 (1957). ⁵ С. М. Алиев, Азерб. нефт. хоз., № 3, 83 (1957). ⁶ Г. М. Мамедалиев, Ф. А. Рзаева, Изв. АН АзербССР, № 7 (1952). ⁷ Г. М. Мамедалиев, Ф. Д. Рзаева, Сборн. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций, Изд. АН СССР, 1957, стр. 369. ⁸ Г. М. Мамедалиев, А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, ОТН, № 11 (1957).

С. С. НОВИКОВ, И. С. КОРСАКОВА и М. А. ЯЦКОВСКАЯ
О РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОАЛКАНОВ
К БЕНЗАЛЬАЦЕТОНУ

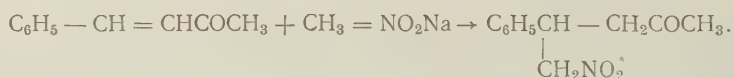
(Представлено академиком Б. А. Казанским 26 X 1957)

Первые исследования, посвященные реакции присоединения нитроалканов к α , β -ненасыщенным кетонам, относятся к 1916 г. Так, Колер (1) обнаружил, что натриевая соль нитрометана легко вступает в реакцию бензальацетофеноном с образованием γ -нитро- β -фенилбутирофенона:



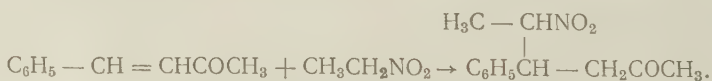
Эта реакция происходит только в присутствии основных катализаторов (метилата натрия, диэтиламина или пиперидина). Свободный нитрометан с бензальацетофеноном не реагирует.

Позднее Колер (2) присоединил нитрометан к бензальацетону в присутствии метилата натрия:

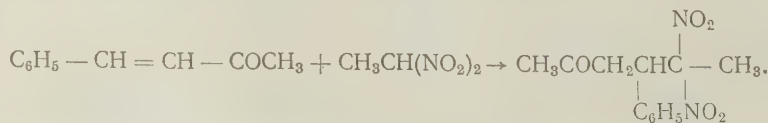


В 1947 г. Клотцель (3) описал присоединение нитрометана и 1- и 2-нитропропанов к бензальацетону и другим ненасыщенным кетонам и показал возможность синтеза таким путем ряда бывших ранее трудно доступных веществ. Однако в цитированных работах не изучалось протекания этих реакций в зависимости от числа и положения нитрогрупп в нитроалканах. В настоящей работе изучена реакция присоединения к бензальацетону различных моно- и полинитроалканов в зависимости от числа нитрогрупп и их положения.

При взаимодействии нитроэтана с бензальацетоном в присутствии катализатора (спиртного раствора этокситриметилфениламмония) был получен с небольшим выходом 2-нитро-3-фенилпентанон-5:

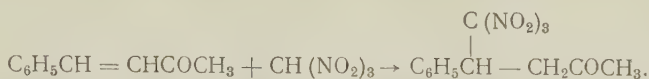


1,1-Динитроэтан вступает в реакцию значительно легче и приводит к образованию с лучшими выходами 2,2-динитро-3-фенилгексанона-5:



Значительно более кислый нитроалкан — тринитрометан присоединяет

к бензальацетону еще активнее и без катализаторов образует с хорошими выходами (80% теории) 1,1,1-тринитро-2-фенилпентанон-4:



Интересно отметить, что динитрометан легко присоединяется в присутствии катализаторов к бензальацетону с образованием 1,1-динитро-2-фенилпентанона-4, не давая продукта присоединения динитрометана к двум молекулам бензальацетона, как это имеет место в некоторых других реакциях динитрометана, описанных в литературе (4).

Экспериментальная часть

Бензальацетон, полученный из бензальдегида и ацетона (5), имел следующие константы: т. кип. 129—130° /7 мм, т. пл. 41,5—42°.

Литературные данные для бензальацетона: т. кип. 128—130°/13 мм, т. пл. 37—38° (6) и 41,5° (7).

Реакцию присоединения нитроалканов к бензальацетону проводили в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником.

Присоединение нитроэтана. К раствору 7,5 г (0,1 моля) нитроэтана в 25 мл этанола прибавляли 0,01 моля спиртового раствора этокситриметилфениламмония и затем при перемешивании добавляли 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона. Далее смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 10—12 час. Затем отгоняли растворитель, а остаток перегоняли в вакууме.

Получили: I фракция 110—130°/3 мм (4,2 г);

II фракция 130—140°/3 мм (2,2 г).

Фракция II представляет собой 2-нитро-3-фенилгексанон-5, который при повторной перегонке имел т. кип. 137°/3 мм.

Найдено %: С 65,59; 65,79; Н 6,96; 6,77; N 6,486,56
 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 65,40; Н 6,79; N 6,34.

Присоединение 1,1-динитроэтана. К раствору 4,7 г (0,03 моля) 1,1-динитроэтана в 20 мл этилового спирта прибавляли 0,006 моля этокситриметилфениламмония и затем при перемешивании добавляли 2,3 г бензальацетона, после чего смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 10 час. При охлаждении реакционной смеси выпали белые кристаллы, которые отфильтровали. Получили 0,5 г вещества с т. пл. 102—103°. 2,2-динитро-3-фенил-гексанон-5 после перекристаллизации из этилового спирта имел т. пл. 103°.

Найдено %: С 54,07; 53,88; Н 5,46; 5,51; N 10,31; 10,31
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Вычислено %: С 54,2; Н 5,26; N 10,5

Получен динитрофенилгидразон с т. пл. 143°.

Присоединение динитрометана. К раствору 10,6 г (0,1 моля) динитрометана в 30 мл метанола прибавляли 0,01 моля этокситриметилфениламмония в спирте. Затем прибавляли 14,6 г бензальацетона, после чего смесь нагревали на водяной бане в течение 2 час. Далее реакционную массу разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор ушлили над прокаленным Na_2SO_4 . Остаток после отгонки эфира в вакууме перекристаллизовался.

Получили 15 г (60% теории) 1,1-динитро-2-фенилпентанона-4 с т. пл. 94° после перекристаллизации из спирта.

Найдено %: С 52,73; 52 Н 4,75; N 11,28
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$. Вычислено %: С 52,48; Н 4,77; N 11,10

Присоединение тринитрометана. К раствору 15,1 г (0,1 моля) тринитрометана в 45 мл спирта прибавляли по каплям при перемешивании 14,6 г (0,1 моля) предварительно расплавленного бензальацетона. Далее смесь нагревали при 70° на водяной бане в течение 1,5 час. (через 15—20 мин. из раствора стали выпадать кристаллы). После охлаждения реакционной смеси выпавший осадок отфильтровали, промыли спиртом. Получили 23,2 г (80% теории) 1,1,1-тринитро-2-фенилпентанона-4—белое кристаллическое вещество с т. пл. 91° после перекристаллизации из спирта.

Найдено %: С 43,16; Н 3,75; N 14,09
 $C_{11}H_{10}N_3O_7$. Вычислено %: С 44,30; Н 3,70; N 14,10

Получен динитрофенилгидразон с т. пл. 160°.

Поступило
11 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

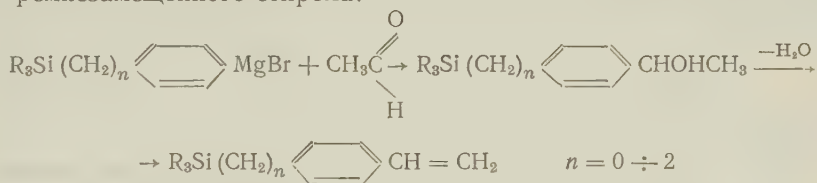
¹ E. P. Kohler, J. Am. Chem. Soc., 38, 889 (1916). ² E. P. Kohler, L. Dreime, J. Am. Chem. Soc., 45, 2144 (1923). ³ M. C. Klotzel, J. Am. Chem. Soc., 69, 2271 (1947). ⁴ L. Herzog, M. Gold, R. Geckler, J. Am. Chem. Soc., 73, 749 (1951). ⁵ Синтезы органических препаратов, 1, М.—Л., 1949, стр. 76. ⁶ C. D. Hurd, A. S. Roe, J. Am. Chem. Soc., 61, 3355 (1939). ⁷ В. И. Есефов, И. И. Райхер, ЖОХ, 13, 809 (1943).

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, Е. А. ЧЕРНЫШЕВ
и Н. Г. ТОЛСТИКОВА

СИНТЕЗ *n*-ТРИАЛКИЛСИЛИЛ- И *n*-ТРИАЛКИЛСИЛИЛАЛКИЛСТИРОЛОВ

К настоящему времени разработаны пути синтеза и изучены разнообразные свойства очень большого числа непредельных кремнийорганических соединений (¹, ²). В частности, весьма подробно изучена их способность полимеризоваться (³⁻⁵). Что касается синтеза и изучения кремнезамещенных в ядре стиролов, то этому вопросу посвящены лишь два патента, в которых, однако, не дается ни подробного описания синтеза, ни свойств полученных соединений (⁶, ⁷).

Целью настоящего исследования явилась разработка путей синтеза паразамещенных в ядре кремнийсодержащих стиролов. Общая схема синтеза этих соединений заключается в следующем: по реакции Гриньяра получался соответствующий спирт, который затем дегидратировался с образованием кремнезамещенного стирола:




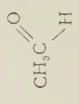


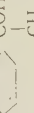
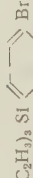
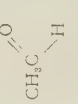

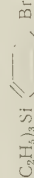





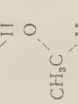
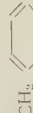
Реакция Гриньяра с бромистыми *n*-триметил и *n*-триэтилсилилфенил-магнием и уксусным альдегидом и ацетоном проходили довольно успешно, давая в результате соответствующие спирты с выходами 40–60%. Дегидратация в обычных условиях кипячением спирта над KHSO_4 не приводила к желаемым результатам — вторичные спирты дегидратировались лишь частично. Поэтому мы применили метод дегидратации спиртов над Al_2O_3 при 340–350° в вакууме 150–160 мм Hg . Этот метод давал удовлетворительные результаты, хотя в этом случае частичная полимеризация получаемого стирола имела место. Стиролы были получены с выходами 30–50%.

Для синтеза по такой же схеме $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{---}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{---CH}=\text{CH}_2$

и $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{---}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{---CH}=\text{CH}_2$ нужно было разработать пути получения

$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{---}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{---Br}$ и $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{---}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{---Br}$. Якубович и Моцарев недавно сообщили (⁸) о бромировании бензилтрихлорсилана бромом, однако доказательство структуры полученных ими соединений нельзя было считать строго достоверным. Мы также пробромировали бензилтрихлорсилан бромом в присутствии Fe на холоду. Разгонка на колонке показала, что образуется лишь один продукт. В тех же условиях был пробромирован β -фенилэтилтрихлорсилан и также был выделен лишь один продукт. Оба полученных вещества подвергались спектральному анализу. В работе (⁹) было показано, что тип замещения орто-, мета- или пара-ароматического кольца в дизамещенных производных бензола может быть идентифицирован по области 5–6 μ в инфракрасном спектре поглощения. На спектрографе ИКС-11 с призмой NaCl в области 5–6 μ были получены

Таблица 1

Исходный кремнийорганический бромид	Исходное карбонильное соединение	Полученный спирт	Выход, %	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	ОН, %	
							выч.	найд.
$(CH_3)_3Si$ 		$(CH_3)_3Si$  $CHONCH_3$	47,1	91—92/2	1,5148	0,9611	8,72	8,45 8,40
$(CH_3)_3Si$ 	CH_3COCH_3	$(CH_3)_3Si$  $CONCH_3$	46	115—116/8	1,5130	0,9552	8,14	7,88 8,00
$(C_2H_5)_3Si$ 		$(C_2H_5)_3Si$  $CHONCH_3$	57,6	136—137,5/3	1,5105	0,9624	7,16	6,82 6,94
$(C_2H_5)_3Si$ 	CH_3COCH_3	$(C_2H_5)_3Si$  $CONCH_3$	34,8	138—138,5/6	1,5213	0,9374	6,77	6,61 6,60
$(C_2H_5)_3SiCl_2$ 		$(C_2H_5)_3SiCH_2$  $CHONCH_3$	13	137—138,5/4	1,5291	0,9544	6,42	6,14 6,32
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2$ 		$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2$  $CHONCH_3$	13	185—187/6,5	1,5172	0,9533	6,09	5,77 5,60

спектры вышеуказанных бромидов, предварительно этилированных. Спектры оказались подобными и содержащими только две полосы (1775 и 1880 cm^{-1}), характеризующими, согласно цитированной работе, параизомеры.

Из $(C_2H_5)_3SiCH_2$  Br и

$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2$  Br

и уксусного альдегида по реакции Гриньяра получены соответствующие спирты с выходами всего 13%. В значительных количествах были выделены соответственно бензилтриэтилсилан и β-фенилэтилтриэтилсилан, образовавшиеся при разложении водой не вступивших в реакцию реагентов Гриньяра. Из первого спирта дегидратацией над Al_2O_3 получен соответствующий стирол с выходом 50%. Второй спирт при дегидратации также дал некоторое количество стирола, который, однако, полностью заполимеризовался при разгонке над Na. Полимеризация полученных стиролов изучается.

Бромирование бензилтрихлорсилана, полученного по реакции Гриньяра из хлористого бензила и $SiCl_4$, проводилось в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. В колбу помещалось 580 г (2,59 моля) бензилтрихлорсилана, 5 г железных стружек и при перемешивании в течение 10 час. добавлялось 425 г (2,66 моля) брома. Температура охлаждающей бани поддерживалась в пределах 10—20°. После окончания добавления брома смесь нагревалась 20 мин. при 70°. Затем 5 час. через смесь пропусклся сухой азот для удаления HBr . При разгонке в вакууме на колонке 30 т. т. получено 485 г *n*-бромбензилтрихлор-

силана, выход 61,7%, т. кип. 135°/12,5 мм, n_D^{20} 1,5600, d_4^{20} 1,6008, MR_D 51,51 (выч. 61,09). В тех же условиях бромировался β -фенилэтилтрихлорсилан, полученный по методу (10). Из 700 г β -фенилэтилтрихлорсилана получено 510,5 г β -(*n*-бромфенил)-этилтрихлорсилана, выход 55%, т. кип. 141°/7 мм, n_D^{20} 1,5481, d_4^{20} 1,5390, MR_D 65,75 (выч. 65,71).

Оба бромида этилированы с помощью C_2H_5MgBr и получены *n*-бромбензилтриэтилсилан, выход 75%, т. кип. 140,5—141°/5 мм, n_D^{20} 1,5324; d_4^{20} 1,1560, MR_D 76,52 (выч. 76, 17) и β -(*n*-бромфенил)-этилтриэтилсилан, выход 80,5%, т. кип. 149°/4,5 мм, n_D^{20} 1,5248; d_4^{20} 1,1420, MR_D 80, 21 (80, 29).

n- α -Гидроксиэтилфенилтриметилсилан получался по реакции Гриньяра в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. К гриньярову реагенту, полученному из 210 г (0,91 моля) *n*-бромфенилтриметилсилана медленно прибавлялось 80 г (1,8 моля) свежего альдегида. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 5—10° охлаждением баней с ледяной водой. После окончания прибавления альдегида смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 3 час. и еще 3 часа при температуре кипения. Затем разлагалась как обычно, и органический слой высушивался над безводным Na_2SO_4 . При разгонке получено 84,3 г *n*- α -гидроксиэтилфенилтриметилсилана, выход 7,1%. Свойства спирта представлены в табл. 1. Все остальные спирты синтезировались в тех же условиях. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Дегидратация синтезированных спиртов проводилась над прокаленным Al_2O_3 при 330—340° в обычной каталитической печи. Спирт подавался со скоростью 0,5 см³/мин. Вся система находилась под разрежением 160—170 мм рт. ст., создаваемом водоструйным насосом. Полученный продукт высушивался над Na_2SO_4 и разгонялся в вакууме. Свойства и выходы синтезированных стиролов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кремнезамещенный стирол	Выход, %	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Вычислено, %			Найдено, %		
					C	H	Si	C	H	Si
$(CH_3)_3Si \text{---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} CH=CH_2$	38,9	101—101,5/20	1,5221	0,8979	75,06	9,09	15,91	74,72 74,62	9,06 9,02	15,72 15,50
$(CH_3)_3Si \text{---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} C=CH_2$ CH ₃	52,3	110—111/20	1,5188	0,8828	75,79	9,47	14,74	75,49 75,58	9,47 9,42	14,62 14,46
$(C_2H_5)_3Si \text{---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} CH=CH_2$	40,4	107—107,5/3	1,5295	0,9203	77,06	10,09	12,85	76,98 76,88	10,02 10,07	12,68 12,77
$(C_2H_5)_3Si \text{---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} C=CH_2$ CH ₃	32,5	132—133/7,5	1,5218	0,9070	77,58	10,35	12,07	77,52 77,48	10,30 10,30	12,00 12,13
$(C_2H_5)_3SiCH_2 \text{---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} CH=CH_2$	51,6	126—127/3,5	1,5237	0,9256	77,58	10,35	12,07	77,12 77,24	10,20 10,12	11,93 11,9

Приносим глубокую благодарность Ю. П. Егорову, проведшему спектральный анализ бромбензил- и бромфенилэтилтриэтилсиланов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Е. А. Чернышев, Усп. хим., 26, 292 (1957).
- 2 P. D. George, M. Prober, J. R. Elliott, Chem. Rev., 56, № 6 (1956).
- 3 А. Д. Петров, А. М. Полякова и др., ДАН, 99, 785 (1954).
- 4 В. В. Коршак, А. Д. Петров и др., ЖОХ, 26, 1209 (1956).
- 5 А. М. Полякова, В. В. Коршак и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 979.
- 6 F. H. Winslow, ам. пат. 2642416; Chem. Abstr., 47, 9058 (1953).
- 7 R. H. Bunnell, D. B. Hatcher, ам. пат. 2469154; Chem. Abstr., 43, 5635 (1949).
- 8 Г. В. Модарев, А. Я. Якубович, ЖОХ, 26, в. 9, 22 (1956).
- 9 C. W. Young, R. B. Wall, N. Wright, Anal. Chem., 23, 709 (1951).
- 10 А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, ЖОХ, 25, 2469 (1955).

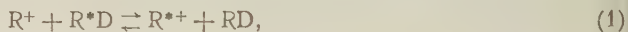
Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. Г. ПЕТУХОВ и А. Г. АРТЕМЬЕВ

РЕАКЦИИ ОБМЕНА РАДИКАЛОВ В ПРИСУТСТВИИ $AlCl_3$

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 23 X 1957)

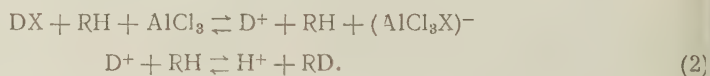
На примере металлоорганических соединений нами был исследован обмен радикалов с «растворителем». При этом было показано, что обмен идет как при радикальных, так и при ионных реакциях. В реакциях с ртутьорганическими соединениями обмен протекает через свободные радикалы с регенерацией реагирующего радикала ⁽¹⁾. Натрийорганические соединения обмениваются с «растворителем» через карбоанион ⁽²⁾. В последнем случае обмены проходили более полно и между такими радикалами, как, например, бензилом, который в виде свободного радикала обмениваться не может.

В настоящей работе мы хотели проверить возможность прохождения катионного обмена



используя для этих целей дейтерийсодержащие «растворители» и $AlCl_3$ как катализатор.

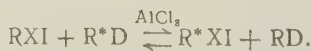
Применение $AlCl_3$ в качестве катализатора водородного обмена исследовалось в основном в реакциях кислотного типа ⁽³⁾



Обменные реакции, идущие с участием ионов карбония, исследовались с помощью дейтерия в реакциях между алифатическими углеводородами и H_2SO_4 ^(4, 5).

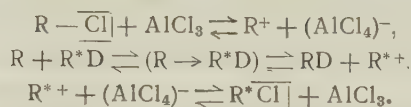
Для изучения катионного обмена мы воспользовались галоидными и ароматическими углеводородами. Выбранные соединения в качестве обменивающихся систем с $AlCl_3$ взаимодействуют двояко. Галоидные соединения, как известно, в присутствии $AlCl_3$ дают ионы карбония ^(6, 7). Обмен в этом случае может проходить по уравнению (1). Ароматические углеводороды с $AlCl_3$ образуют π -комплекс, где ароматический углеводород сильно подвержен протонизации ⁽⁸⁾. Прохождение обмена возможно по уравнению (2).

Как видно из табл. 1, хлорбензол-дейтеробензол, хлористый циклогексил-дейтероциклогексан (опыты №№ 1—5) обмениваются в присутствии $AlCl_3$ до равновесного состояния:

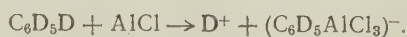


Обмен в этих системах протекает по уравнению (1) с участием фениль-

ного и циклогексильного карбокатиона, образование которых происходит по схеме:



Возможно дейтеролиз дейтеробензола способствует реакции водородно-го обмена в опытах №№ 1—4.



Однако из примера хлористый циклогексил — дейтероциклогексан следует, что это условие не является необходимым.

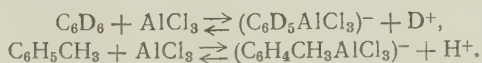
Таблица 1

№ опыта	Обменивающиеся компоненты		Температура, °C	Время, час	Содержание D* в исходном II компоненте, γ	Найдено D* в I компоненте после реакции, γ	Обмен, %**	Ошибка измерения***, %
	I	II						
1	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ D ₆	18	72	2000	85	4,2	0,5
2	То же	То же	50	1/2	2740	916	33,4	0,3
3	" "	" "	100	1/3	2740	1270	43,4	0,3
4	" "	" "	100	24	4820	2240	46,5	0,2
5	C ₆ H ₁₁ Cl	C ₆ H ₁₁ D	18	24	4152	1900	45,7	2,5
6	o-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	CH ₃ OC ₆ H ₄ D ₅	18	24	10380	324	3,1	0,2
7	То же	То же	100	3	10380	442	4,2	0,2
8	p-NO ₂ C ₆ H ₄ Cl	NO ₂ C ₆ D ₅	18	24	3367	259	7,6	1,8
9	То же	То же	100	3	8600	362	4,2	0,4
10	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ D ₆	100	3	5050	3565	70,6	1,8
11	То же	То же	100	3	5050	3460	68,6	1,9
12	C ₆ H ₁₀	C ₆ D ₆	18	24	5050	125	2,4	0,8
13	То же	То же	100	3	5050	36	0,7	0,6
14	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₁₁ D	18	24	4152	100	2,4	2,4
15	То же	То же	100	3	4152	350	8,4	2,4
16	C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅	C ₆ D ₆	100	3	5050	39	0,4	0,3
17	C ₆ H ₅ CH ₂ OC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	CH ₃ C ₆ D ₅	18	24	8600	89	1,0	0,3
18	То же	То же	100	3	8600	4,0	0,1	0,3

Таблица 2

№ опыта	Обменивающиеся компоненты		Температура, °C	Время, час.	Содержание C ¹⁴ в исходном II компоненте, имп/мин	Найдено C ¹⁴ в I компоненте из реакции, имп/мин	Обмен, %	Ошибка измерения***, %
	I	II						
1	CH ₃ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -1-6C ¹⁴	100	3	1536	176	11,4	0,2
2	То же	То же	100	3	1536	219	14,3	0,2
3	" "	" "	100	3	1536	190	12,4	0,2

В противоположность этим системам между толуолом и дейтеробензолом (табл. 1, опыты №№ 10, 11) проходит водородный обмен только по уравнению (2)



* Пригедено количество дейтерия, приходящееся на ядро ароматического соединения.

** Процент обмена рассчитан с учетом равновесного состояния реакций. В опытах №№ 16—18 он рассчитывался на две обменивающиеся группы.

*** Ошибка опыта (в %) вычислялась как отношение произведения точности измерения (15 γ) на разбавление к содержанию дейтерия в исходном II компоненте.

Обменивающимися частицами являются протон и дейтерон. Процесс обмена можно также представить как реакцию электрофильного замещения



Известно, что перехода водородов из CH_3 -группы в ядро, а также перемещения водорода из одного положения в другое в молекуле толуола не происходит (^{9, 10}).

Так как многие реакции под действием AlCl_3 сопровождаются перегруппировками (как, например, реакция Фриделя — Крафтса), необходимо было проверить обмен между толуолом и бензолом с использованием двух изотопных меток. С этой целью были взяты дейтеротолуол с меткой в ядре и радиобензол 1—6 C^{14} . Опыт показал, что наряду с водородным обменом идет межмолекулярная миграция CH_3 -группы толуола на бензольное ядро. При 100° за 3 часа перегруппировывается около 12,7%. Это было установлено наличием радиоуглерода в толуоле, выделенного в виде бензойной кислоты (табл. 2, опыты №№ 1—3).

Исследование обменных реакций между дейтеробензолом и циклогексаном, циклогексеном и дейтероциклогексаном (табл. 1, опыт № 12—15) показали, что обмен в этих системах практически отсутствует. Эти опыты до некоторой степени подтверждают правильность сделанных выше заключений. Действительно, там, где один из компонентов не дает π -комплекса с AlCl_3 (как, например, циклогексан), или же образование комплекса не сопровождается протонизацией (как, например, с циклогексаном), водородного обмена не происходит.

На примере хлорнитробензола и броманизола предполагалось изучить влияние заместителей на процесс обмена. Казалось, что электрофильные заместители, увеличивающие заряд иона карбония, должны способствовать процессу обмена, а нуклеофильные заместители, уменьшающие этот заряд, наоборот, должны замедлять скорость обмена. Однако экспериментальная проверка показала, что как *n*-хлорнитробензол с дейтеронитробензолом, так и *o*-броманизол с дейтероанизолом в тех же условиях обмениваются очень мало (табл. 1, опыты №№ 6—9). Вероятно, в обоих случаях AlCl_3 направляется на неподеленную пару электронов кислорода, который с AlCl_3 образует прочный комплекс. Это предположение до некоторой степени подтверждается тем фактом, что между дейтеробензолом и дифениловым эфиром, а также между дейтеротолуолом и дибензиловым эфиром обмена не обнаружено (табл. 1, опыты № 16—18). Такие результаты вполне согласуются с установленным ранее фактом о прочности радикалов, стоящих у кислородного атома (¹¹).

Опыты проводились в основном в запаянных ампулах при комнатной температуре и при 100°. Обменивающиеся компоненты смешивались из расчета моль на моль, а количество взятого AlCl_3 0,01 моля. По окончании реакции вещества отмывались от AlCl_3 разбавленной соляной кислотой, затем водой, сушились и разделялись на компоненты. В опытах №№ 1—9 и 16 вещества разделялись обычной разгонкой, а в опытах №№ 17 и 18 — разгонкой в вакууме. После этого из выделенного I компонента следы дейтерированного II компонента удалялись методом отмывки. С этой целью к оставшемуся I компоненту добавлялся соответствующий недейтерированный II компонент в количестве 15 мл. Затем проводилась повторная разгонка. Циклогексен в опытах №№ 12—15 после удаления AlCl_3 окислялся на холоду KMnO_4 в щелочной среде до адипиновой кислоты, а в некоторых опытах бромировался в CCl_4 при 0° до дибромциклогексана. Толуол в опытах №№ 10, 11 (табл. 1) и 1—3 (табл. 2) выделялся в виде бензойной кислоты. Чистота выделенных продуктов проверялась по температурам кипения и плавления и пробой смешения.

Идентифицированные таким образом продукты и исходные дейтерий-содержащие вещества (I компонент) сжигались в токе сухого воздуха над

прокаленной окисью меди. Вода, полученная от сжигания, анализировалась на содержание дейтерия флотационным методом. Погрешность измерений 15%. Радиометрический анализ веществ в опытах №№ 1—3 из табл. 2 проводился в виде двуокиси углерода на счетчике внутреннего наполнения.

Результаты анализов сведены в табл. 1 и 2.

Горьковский государственный
университет

Поступило
17 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, 90, 569 (1953). ² Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, М. А. Шубенко, В. А. Войтович, Укр. хим. журн., 22, 65 (1956). ³ А. И. Шатенштейн, Усп. хим., 21, 914 (1952). ⁴ Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Усп. химии, 23, 641 (1954). ⁵ Д. Н. Курсанов, Укр. хим. журн., 22, 34 (1956). ⁶ К. Д. Неницеску Усп. хим., 26, 399 (1957). ⁷ П. Г. Сергеев, Журн. хим. пром., № 3, 4, 16 (1956). ⁸ А. И. Шатенштейн, Укр. хим. журн. 22, 3 (1952). ⁹ А. И. Бродский, Л. Л. Червяцева, Г. П. Миклухин, ДАН, 76, 843 (1951). ¹⁰ А. И. Бродский, И. И. Кухтенко, Проблемы механизма органических реакций, Киев, 1954, стр. 194—198. ¹¹ И. П. Грагеров, ДАН, 99, 101 (1954).

В. Д. РЯБОВ и В. Л. ВАЙСЕР

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ НЕКОТОРЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАРИЛЭТАНОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 8 X 1957)

Каталитический крекинг несимметричных диарилэтанов позволяет получать винилароматические соединения различного строения с большим выходом. Этот способ получения винилароматических соединений имеет преимущества перед остальными: он состоит из двух стадий—синтеза диарилэтанов и их крекинга над алюмосиликатным катализатором,— и кроме ароматического соединения и ацетилен не требует других реагентов. В связи с развитием новых процессов получения ацетилена с использованием природных углеводородных газов и газов крекинга будет возрастать значение диарилэтанов, синтезированных на основе ацетилена. В предыдущих работах (¹, ²) нами исследован каталитический крекинг 1,1-(4,4'-диметил)-дифенилэтана и 1,1-(4,4'-диизопропил)-дифенилэтана. В настоящей работе приводятся результаты каталитического крекинга других несимметричных диарилэтанов.

Каталитический крекинг 1,1-(4,4'-диэтил)-дифенилэтана. 1,1-(4,4'-диэтил)-дифенилэтан, полученный по реакции алкилирования этилбензола ацетиленом и дважды перегнанный под вакуумом, имел следующие константы: т. кип. 164—167°/10 мм, n_D^{20} 1,5562; d_4^{20} 0,9646.

В кварцевую каталитическую трубку помещали 25 мл алюмо-силикатного катализатора и при температуре 550° ± 5 пропускали 80 мл 1,1-(4,4'-диэтил)-дифенилэтана (объемная скорость 2,6 час⁻¹) и 400 мл дистиллированной воды. Катализат (76,12 г) разгоняли под вакуумом на колонке эффективностью 8 т.т. в присутствии гидрохинона. В результате разгонки получены следующие фракции: фракция 46—49°/38 мм — 19,4 г (n_D^{20} = 1,497, непредельных по Розенмунду — 7,2%); фракция 93—95°/38 мм — 31,68 г (n_D^{20} 1,5348; непредельных 87,4%) и остаток 31,68 г (в основном непревращенный 1,1-(4,4'-диэтил)-дифенилэтан). Фракцию 46—49°/38 мм обрабатывали на холоду концентрированной серной кислотой, промывали, сушили и разгоняли при атмосферном давлении. Получена фракция 133—134°/748 мм 16,2 г (n_D^{20} 1,4954; d_4^{20} 0,8679); это соединение — этилбензол (лит. данные (³) для этилбензола: n_D^{20} 1,4958; d_4^{20} 0,8670).

М найдено 105,9; вычислено для C₈H₁₀ 106. МR найдено 35,7; вычислено 35,54.

Фракция 93—95°/38 мм — это 4-этилстирол, содержащий 12,6% диэтилбензола. 4-Этилстирол был выделен из этой фракции с помощью ук-

суснскисой ртути и имел следующие константы: т. кип. 60—61°/5 мм. n_D^{24} 1,5371; n_D^{20} 1,5379; d_4^{20} 0,8935 (лит. данные ⁽³⁾: n_D^{20} 1,5376, d_4^{20} 0,8924).

М найдено 131,3; вычислено для $C_{10}H_{12}$ 132; MR найдено 46,2; вычислено 43,61.

Для полной идентификации 4-этилстирола был получен его дибромид в виде белых игольчатых кристаллов: т. пл. 65,5° (лит. данные ⁽⁴⁾: т. пл. 66°).

Каталитический крекинг 1,1-(3,3',4,4'-тетраметил)-дифенилэтана. 1,1-(3,3',4,4'-тетраметил)-дифенилэтан (этилиден-ди-*о*-ксилол) был получен по реакции алкилирования *о*-ксилола ацетиленом: т. кип. 173—174°/5 мм, n_D^{20} 1,5655; d_4^{20} 0,9824. Крекинг проводился при 550°·100 мл 1,1-(3,3',4,4'-тетраметил)-дифенилэтана было пропущено через слой алюмосиликатного катализатора (25 мл) с объемной скоростью 2,6 час⁻¹. Воды пропущено 400 мл.

Катализат (98 г) разгоняли под вакуумом на колонке эффективностью 25 т. т.

Получены три основные фракции: фракция 55—55,5°/36 мм 22,6 г; фракция 94—104°/36 мм 2,7 г; фракция 105—106°/36 мм 27,2 г. Фракция 55—55,5°/36 мм, это *о*-ксилол; n_D^{20} 1,5064; d_4^{20} 0,8813 (лит. данные ⁽³⁾: n_D^{20} 1,5052; d_4^{20} 0,8802).

М найдено 107,8; вычислено для C_8H_{10} 106. MR найдено 35,80; вычислено 35,54.

Фракцию 94—104°/36 мм — смесь винилксилола и этилксилола (n_D^{20} 1,523; непредельных 46%) — обрабатывали концентрированной серной кислотой и разгоняли при атмосферном давлении. Получено 0,8 г фракции 186—188°: n_D^{20} 1,5049 (лит. данные для 1,2-диметил-4-этилбензола ⁽³⁾: n_D^{20} 1,5031). Фракция 105—106°/36 мм, это 3,4-диметилстирол: n_D^{20} 1,5465; d_4^{20} 0,9062 (лит. данные ⁽⁵⁾: т. кип. 94—96/26 мм; n_D^{20} 1,5463; d_4^{25} 0,909).

М найдено 134,9; вычислено 132. MR найдено 46,1; вычислено 43,61.

К а т а л и т и ч е с к и й к р е к и н г 1,1-д и -(2-н а ф т и л)-э т а н а. 1,1-ди-(2-нафтил)-этан (этилен-ди-нафтил) получен при алкилировании нафталина ацетиленом в растворе четыреххлористого углерода. Это очень вязкое прозрачное вещество с зеленой флуоресценцией. Т. кип. 236—238° при 3 мм; n_D^{50} — 1,6760. Раствор 87 г 1,1-ди-(2-нафтил)-этана в 60 мл бензола пропускали в каталитическую трубку, содержащую 25 мл алюмосиликатного катализатора, со скоростью 1 мл/мин. Вода подавалась со скоростью 4 мл/мин. Температура крекинга 550°.

Катализат после отгонки бензола разгоняли под вакуумом в колбе Кляйзена для отделения продуктов крекинга от непревращенного 1,1-ди-(2-нафтил)-этана. Получено 46,57 г фракции 110—150°/8 мм, и 25,75 г остатка. Фракцию 110—150°/8 мм, состоящую из кристаллической и жидкой части, фильтровали на вакуум-фильтре. Кристаллы на фильтре (21,12 г) были дважды перекристаллизованы из спирта и после возгонки имели т. пл. 81—82°. Они давали пикрат т. пл. 148—148,5°.

Справочные данные: т. пл. нафталина 80°, т. пл. пикрата 149°. Фильтрат (25,4 г) — прозрачная жидкость желтого цвета: n_D^{20} 1,636; непредельных 74,5%.

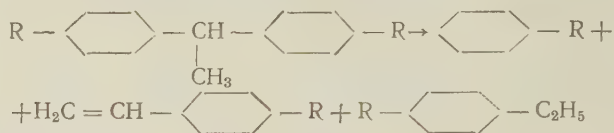
Часть фильтрата при стоянии закристаллизовалась. Кристаллы были отделены и после нескольких перекристаллизаций из спирта имели т. пл. 65—65,5° (лит. данные для β-винилнафталина ⁽⁶⁾: т. пл. 66°).

М найдено 154,5; вычислено для $C_{12}H_{10}$ 154.

Для идентификации β-винилнафталина было проведено бромирование фильтрата при —20°. Получены кристаллы в виде белых иголок с т. пл. 86—86,5° (лит. данные ⁽⁷⁾: т. пл. 86°).

М найдено 315,5; вычислено для $C_{12}H_{10}Br_2$ 314.

Таким образом, химизм крекинга указанных диарилэтанов аналогичен химизму крекинга диарилэтанов в наших работах (^{1,2}), а именно:



Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
8 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Вайсер, В. Д. Рябов, С. Ш. Соколина, ДАН, **106**, № 2 (1956).
² В. Л. Вайсер, В. Д. Рябов, Б. И. Крывелев, ДАН, **112**, № 4 (1957).
³ Сборн. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. под ред. И. Д. Тили-
 чеева, в. 5, 1944. ⁴ A. Klages, Ber., **2**, 1632 (1903). ⁵ J. H. Saunders, C. G.
 Overberger, Chem. Abstr., **40**, 4685 (1946). ⁶ H. Suida, Chem. Abstr., **29**, 1099
 (1935). ⁷ Sh. Yura, H. Naga, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., **52**, 28 (1949).

А. Н. ШИДЛОВСКАЯ, член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН,
академик И. Н. НАЗАРОВ и В. Ф. КУЧЕРОВ

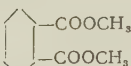
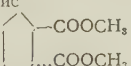
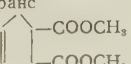
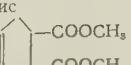
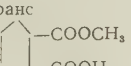
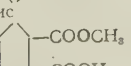
ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ЭФИРОВ ИЗОМЕРНЫХ ЦИКЛОГЕКСАН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Обыкновенно исходят из того, что наиболее устойчивой является кресловидная конформация с максимальным числом экваториальных заместителей. Эти предположения были подтверждены главным образом при изучении различных циклических соединений, имеющих в качестве заместителей метильные и гидроксильные группы.

В связи с этим представляет интерес изучение соединений с более полярными заместителями, например, метиловых эфиров дикарбонových кислот, синтезированных И. Н. Назаровым и В. Ф. Кучеровым (¹, ²).

В ряду 1,2-дизамещенных циклогексанов возможны 3 изомера: цис-изомер, имеющий экваториально-аксиальное расположение заместителей (е — а) и транс-изомер в диэкваториальной (е — е) или диаксиальной форме (а — а).

Таблица 1

№№ пп.	Вещество	Т. кип., °C/мм рт. ст.	P_{∞}	$P_{\text{эл}}$	$P_{\text{ор}}$	$\mu \cdot 10^{18}$, D
1	 Цис	110—111/5	170,43	49,26	121,17	2,41
2	 Транс	135—135,5/17	144,54	49,26	95,28	2,14
3	 Цис	114/5	166,76	48,79	117,97	2,38
4	 Транс	136/18	140,92	48,79	92,13	2,10
5	 Цис	68—69*	105,03	44,65	60,38	1,70
6	 Транс	94—95*	120,48	44,65	75,83	1,91

* Температура плавления.

В наших опытах измерялась диэлектрическая постоянная бензольных растворов гетеродинным методом при 25° при концентрациях от 0,003 до 0,007 молярной доли растворенного вещества. Для расчета дипольных моментов использовалась формула Гедестранда.

Электронная поляризация рассчитывалась по рефракциям связей и из опытных данных. Оба значения дали хорошее совпадение.

Были измерены дипольные моменты десяти веществ — производных циклогексана и циклогексена.

В табл. 1 и 2 последовательно приведены: структурные формулы, температурные константы, полные поляризации P_{∞} , электронные поляризации $P_{эл}$, ориентационные поляризации $P_{ор}$ и дипольные моменты.

Дипольный момент диметилового эфира цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты равен 2,41 D, транс-формы 2,14 D. Цис-форма имеет момент больший на 0,27 D. Такая же закономерность наблюдается для диметилловых эфиров циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты, где $\mu = 2,38$ D и 2,10 D и разница равна 0,28.

Сравнение дипольных моментов изомеров производных циклогексана и циклогексена показало, что двойная связь вызывает лишь незначительное изменение момента как для цис-, так и для транс-формы.

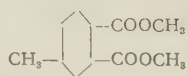
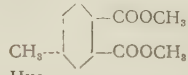
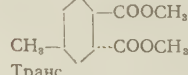
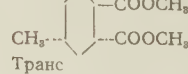
Дипольные моменты изомеров монометилового эфира циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты понижены по сравнению с диметилловыми эфирами. Возможно, это объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи между кислородом карбонильной группы и водородом группы O — H.

Представляет интерес сравнить дипольные моменты изомеров метилловых эфиров циклогександикарбоновой кислоты с дипольными моментами эфиров ненасыщенных дикарбоновых кислот, например с диэтилловыми эфирами малеиновой и фумаровой кислот. Различие в радикалах эфирной группы не должно заметно отразиться на величинах моментов. Смайс и Уэллс (3) определили дипольные моменты диэтилловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот при 25 и 50°.

	μ при 25°, D	μ при 50°, D
1. Диэтиловый эфир малеиновой кислоты	2,54	2,56
2. Диэтиловый эфир фумаровой кислоты	2,38	2,40
3. Диметилловый эфир 1-2-циклогександикарбоновой кислоты -цис	2,41	—
4. То же -транс	2,14	—

Как видно из этих данных, дипольный момент эфира малеиновой кислоты больше момента эфира фумаровой кислоты. Это является дополнительным подтверждением цис-конфигурации соединения 3.

Таблица 2

№№ пп.	Вещество	Т. кип., °C/мм рт. ст.	P_{∞}	$P_{эл}$	$P_{ор}$	$\mu \cdot 10^{18}$, D
1	 Цис	110—110,5/4	172,83	53,88	118,95	2,39
2	 Цис	105—105,5/3	173,10	53,88	119,22	2,39
3	 Транс	111/5	160,53	53,88	106,65	2,26
4	 Транс	110—110,5/4	157,32	53,88	103,44	2,23

В табл. 2 приведены моменты молекул, имеющих, в отличие от ранее рассмотренных соединений, дополнительно метильную группу при C_4 .

Для изомеров 1 и 2 получены одинаковые значения моментов. Этого и следовало ожидать, потому что момент группы CH_3 равен моменту связи $C-H$. Изомеры 3 и 4 имеют несколько меньшие моменты. Отметим, что изомер 4 является наиболее устойчивым, в него переходят все остальные формы.

Тулинский, Джиакомо, Смайс (⁴), также Козима с соавторами (⁵) и Бендер, Джовин, Флоуэрс и Горинг (⁶) применяли для расчетов содержания в растворах транс-соединений диэкваториального и диаксиального дигалогидоизомеров циклогексана формулу для смесей, полагая, что момент диаксиального изомера равен нулю. Для заместителей типа эфиров циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот, содержащих нерегулярные группы, момент диаксиального изомера ($a \rightarrow a$) нельзя принимать равным нулю.

Для определения конфигурации изомеров диметилowych эфиров циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты проведены были расчеты дипольных моментов при допущении свободного вращения групп $COOCH_3$ с учетом их направления как нерегулярных групп по отношению к циклогексановому кольцу. Для значения моментов связей, угла вращения и угла вектора момента нерегулярной группы $COOCH_3$ использованы данные Смайса (⁷). Расчет проводился по формуле:

$$\mu^2 = (\Sigma \mu'_i)^2 + \Sigma (\mu''_i)^2,$$

где i означает индекс группы с моментом μ_i . Моменты μ_i разложены на компоненты μ'_i — параллельно к оси вращения и μ''_i — перпендикулярно к этой оси. Стрелка под знаком первой суммы означает, что моменты μ'_i складываются векторно

$$\mu_{e-a} = \sqrt{(2 \cdot 1,74 \cos 70^\circ \cdot \cos 35^\circ)^2 + 2 \cdot 1,74^2 \cdot \sin^2 70^\circ} = 2,51 \text{ D.}$$

Момент изомера $a \rightarrow a$ рассчитан по уравнению

$$\mu_{a-a} = \sqrt{2(1,74 \cdot \sin 70^\circ)^2} = 2,30 \text{ D.}$$

Величина 1,74 представляет момент группы $COOCH_3$ (⁷). Опытное значение момента изомера cis лежит между вычисленными значениями 2,51—2,30 D.

Опытный момент транс-изомера, равный 2,14, не соответствует рассчитанному значению момента изомера $e \rightarrow e$ при условии свободного вращения.

Отметим, что момент диметилового эфира терефталевой кислоты, равный 2,2 D (⁹), указывает лишь на небольшое торможение свободного вращения.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. Акад. наук, ОХН, 1954, 63, 261.
- ² И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Усп. хим., 26, 1 (1957). ³ C. P. Smyth, W. S. Walls, J. Am. Chem. Soc., 53, 527 (1931). ⁴ A. Tulinsky, A. Di-Giacomo, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 75, 3552 (1953). ⁵ K. Kozima, K. Sakashita, S. Maeda, J. Am. Chem. Soc., 76, 1965 (1954). ⁶ P. Bender, L. Dervin, D. L. Flowers, H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc., 77, 3463 (1955). ⁷ C. P. Smyth, Dielectric Behaviour and Molecular Structure, N. Y., 1955, p. 304. ⁸ C. T. Zahn, Phys. Zs., 33, 400 (1932). ⁹ A. Weissberger, J. Williams, Zs. Phys. Chem., 3, 367 (1929).

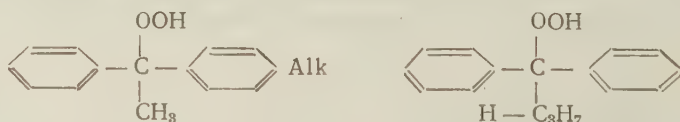
Т. И. ЮРЖЕНКО, К. С. ГРИГОРЬЕВА, Н. В. АРЕФЬЕВ и М. Р. ВИЛЕНСКАЯ

СИНТЕЗ АЛКИЛИРОВАННЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ РЯДА 1,1-ДИФЕНИЛЭТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 5 X 1957)

Химия органических перекисных соединений в последнее время обогатилась многими новыми гидроперекисями, полученными автоокислением углеводородов почти всех рядов. В результате ряда работ (1-3) установлены также некоторые закономерности процесса автоокисления, а именно, что пероксидация происходит преимущественно по месту С — Н-связи, а реакционная способность последней повышается как в ряду первичного, вторичного и третичного С-атома, так и под влиянием (через α-углеродный атом) других структурных факторов: эфирного кислорода, бензольного ядра, двойной связи, системы двойных связей и др. В предыдущих наших работах (4, 5) было выяснено, что скорость термического распада и симбатно изменяющаяся иницирующая активность гидроперекисей в ряду: чисто алкильная (СН₃)₃СООН, алкил-арильные С₆Н₅(СН₃)₂СООН, (С₆Н₅)₂СН₃СООН и чисто арильная (С₆Н₅)₃СООН — повышаются под влиянием фенильных радикалов и достигают оптимальных значений у гидроперекиси 1,1-дифенилэтана.

В связи с изложенным интересно было выяснить влияние на процесс автоокисления и на свойства гидроперекисей различных алкильных радикалов, действующих на С — Н-связь и гидроперекисную группу — ООН через бензольное ядро. Таким образом, возникла задача синтезировать несколько гидроперекисей ряда 1,1-дифенилэтана с введением в одно из бензольных ядер в пара-положение следующих алкильных радикалов: СН₃ (I), С₂Н₅ (II), СН(СН₃)₂ (III) и С(СН₃)₃ (IV), а также с *n*-С₃Н₇ (V) у центрального С-атома (формулы приведены ниже):



Перечисленные гидроперекиси получались автоокислением соответствующих углеводородов с применением хроматографического метода их выделения и очистки вследствие невозможности применения перегонки и кристаллизации.

Углеводороды: *n*-СН₃С₆Н₄СН(СН₃)С₆Н₅ (1), *n*-С₂Н₅С₆Н₄СН(СН₃)С₆Н₅ (2), *n*(СН₃)₂СНС₆Н₄СН(СН₃)С₆Н₅ (3) и *n*-(СН₃)₃СС₆Н₄СН(СН₃)С₆Н₅ (4) — синтезировались по Крамеру с сотр. (6) конденсацией стирола с соответствующими алкилбензолами: толуолом, этилбензолом, изопропилбензолом и трет-бутилбензолом в присутствии серной кислоты. Углеводороды очищались концентрированной серной кислотой, 30% щелочью, водой и перегонялись в вакууме. Из не описанных в литературе (2), (3) и (4) последние два в целях уточнения получались также и магниорганическим синтезом: (3) из *n*-бромкумола и ацетофенона с получением фенил-*n*-кумилфенилметилкар-

бинола и с последующим его восстановлением в углеводород; синтез (4) описан в предыдущей работе (7). Углеводород 1,1-дифенил-*n*-бутан для гидроперекиси V получался магниорганическим синтезом по Клагесу и Гельману (8) из бромистого пропила и бензофенона через дефенилпропилкарбинол с последующим восстановлением. В табл. 1 приведены данные, характеризующие синтезированные углеводороды.

Таблица 1

Угле- водо- роды	Т. кип. °С (2—3 мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		С, %		Н, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1	115—116	0,9850	1,5660	64,77	64,27	—	—	—	—
2	118—119	0,9743	1,5610	68,89	69,89	91,06	91,38	8,78	8,63
3	137—139	0,964	1,5530	75,24	73,50	90,76	91,01	9,16	8,99
4	148—150	0,960	1,5508	78,88	78,12	84,82	84,99	8,70	8,72
5	86 т.пл. 27	—	—	—	—	—	—	—	—

Автоокисление углеводородов производилось в стеклянной колбе при температуре 80—82° в присутствии 0,1 N раствора едкого натра при соотношении фаз 1 : 1 и при барботировании чистого кислорода 6—8 мл/мин. Скорость и уровень накопления гидроперекиси (гп) характеризуются данными, приведенными в табл. 2.

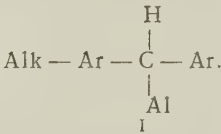
Таблица 2

Углеводороды	Проба 1			Проба 2			Проба 3			Проба 4		
	про- долж., час	ГП, %	ско- рость на- копл., %/час	про- долж., час	ГП, %	ско- рость на- копл., %/час	про- долж., час	ГП, %	ско- рость на- копл., %/час	про- долж., час	ГП, %	ско- рость на- копл., %/час
1	24	3,56	0,15	48	11,84	0,36	67	16,17	0,23	96	25,0	0,30
2	24	4,6	0,19	48	13,0	0,36	72	20,5	0,31	—	—	—
3	46	3,6	0,08	88	15,5	0,30	158	44,4	0,41	222	53,4	0,14
4	48	5,2	0,11	96	23,0	0,16	165	42,2	0,28	214	53,3	0,23
5	48	7,0	0,15	72	12,7	0,24	120	15,0	0,05	—	—	—

Из полученных результатов видно, что в данных условиях автоокисление углеводородов протекает примерно с одинаковой скоростью, а именно, при максимальной скорости образования 0,25—0,35 % гидроперекиси в час. Эти наблюдения согласуются с однотипностью строения (I) исследуемых углеводородов

Из этих результатов следует, что природа алкилов, введенных в пара-положение в одно из бензольных ядер, существенно не оказывает влияния на процесс перекисидации по месту третичной С — Н-связи. Особенностью является только то, что при автоокислении углеводородов 3—4 наблюдается более продолжительный индукционный период, что связано, по-видимому, с очисткой, а не со структурой этих углеводородов. Отличным образом ведет себя углеводород 5, при автоокислении которого накопление гидроперекиси удастся довести не более, чем до 14—15 %, так как при дальнейшем окислении происходит почти полный ее распад. Очевидно с удлинением алифатической цепи у третичного углеродного атома связано понижение термической устойчивости гидроперекиси.

Из окисленных углеводородов гидроперекиси выделялись и очищались хроматографическим методом (7), при этом в качестве адсорбента применялась окись алюминия пониженной активности (между II и III группой по Брокману), в качестве растворителя — петролейный эфир (35—70°) и де-



сорбента — диэтиловый эфир. Окисленные углеводороды предварительно промывались 5% раствором едкого натра, водой и сушились в вакууме до просветления. Окисленный очищенный углеводород затем разбавлялся петролейным эфиром до содержания 5—6% гидроперекиси и пропускался через хроматографическую колонку со скоростью 0,30 — 0,35 мл/мин до насыщения (контроль осуществлялся йодометрическим методом). После промывки чистым растворителем гидроперекиси десорбировались диэтиловым эфиром, после отгонки которого получались 97—98% гидроперекиси, а после повторного пропускания через колонку — чистые. В табл. 3 приведены данные, характеризующие вновь полученные гидроперекиси.

Таблица 3

Гидро- пере- киси	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		С, %		Н, %		О ₂ , %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
I	Жидк.	1,123	1,5820	67,80	67,98*	78,82	78,91	7,38	7,09	7,01	7,01
II	Жидк.	1,101	1,5755	72,82	72,60	79,10	79,31	7,68	7,46	6,63	6,61
III	Жидк.	1,079	1,5670	77,41	77,22	79,63	79,15	7,92	7,86	6,24	6,24
IV	47	—	—	—	—	80,38	79,96	8,15	8,20	5,91	5,92
V	39	—	—	—	—	79,25	79,33	7,50	7,43	6,60	6,61

* Инкремент для перекисной группы —OO— равен 3,715 (1,°).

Полученные гидроперекиси характеризовались также химическими методами по продуктам распада. При разложении (I) на высокоактивной окиси алюминия получен ацетофенон (семикарбазон т. пл. 195,5°) и *n*-крезол (бромпроизводное т. пл. 48—49°). При разложении (II) по Карашу (10) в ледяной уксусной кислоте в присутствии хлорной кислоты получен ацетофенон и *n*-этилфенол (т. пл. 44—47°). Разложением (III) на активной окиси алюминия получен ацетофенон и *n*-изопропилфенол. Восстановлением (IV) йодистым калием в ледяной уксусной кислоте получен соответствующий карбинол (т. пл. 86°), через который магниорганическим синтезом получался исходный углеводород. Разложением (IV) на окиси алюминия получен ацетофенон и *n*-третбутилфенол (бромпроизводное, т. пл. 49—50°). Восстановлением в тех же условиях (V) получен карбинол (т. пл. 65°, как и у исходного). Интересно, что при разложении (V) на активной окиси алюминия фенол совсем не образуется и гидроперекись полностью распадается до бензофенона.

Полученные данные приводят к заключению, что синтезированные нами перекисные соединения являются третичными гидроперекисями, строение которых выражено вышеприведенными формулами, и они могут быть названы следующим образом. I: 1-фенил-1-*n*-толилэтангидроперекись-1; II: 1-фенил-1-*n*-этилфенилэтангидроперекись-1; III: 1-фенил-1-*n*-кумилэтангидроперекись-1; IV: 1-фенил-1-4-трет-бутилфенилэтангидроперекись-1; V: 1,1-дифенил-*n*-бутангидроперекись-1.

Львовский политехнический
институт

Поступило
2 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 1949. ² Т. И. Юрженко, Исследования в области перекисных соединений как инициаторов полимеризации, Диссертация, Львов, 1952. ³ E. N. Farmer, D. Sotton, J. Chem. Soc., 1943, 119. ⁴ Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко, В. А. Пучин, ДАН, 74, № 1, 85 (1950). ⁵ Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, ДАН, 75, № 4, 547 (1950). ⁶ G. Kraemer, A. Spilker, P. Eberhardt, Ber., 23, 3264 (1890); 24, 2788 (1891). ⁷ К. С. Григорьева, Т. И. Юрженко, ДАН, 94, № 5, 881 (1954). ⁸ A. Klages, S. Heilman, Ber., 37, 1451 (1904). ⁹ N. Milas, D. Surgenor, L. Perry, J. Am. Chem. Soc., 68, 1617 (1946). ¹⁰ N. Kharasch, G. Gleason, Ch. Buecs, J. Am. Chem. Soc., 72, 1796 (1950).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. АКИШИН и Н. Г. РАМБИДИ

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
МОЛЕКУЛЫ ОКИСИ ЛИТИЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 VIII 1957)

В литературе до сих пор отсутствуют экспериментальные данные по строению молекулы окиси лития; известна только приближенная расчетная оценка расстояния $\text{Li} - \text{O}$ в молекуле окиси лития, сделанная Брюэром и Мاستиком⁽¹⁾ на основе ионной модели. Получение экспериментальных данных по конфигурации и геометрическим параметрам молекулы окиси лития в газовой фазе представляет интерес для теории строения молекул, а также необходимо для расчета термодинамических функций и констант равновесия некоторых газовых реакций методами статистической термодинамики.

Настоящая работа посвящена экспериментальному определению геометрического строения молекулы Li_2O методом дифракции быстрых электронов на струе пара исследуемого вещества.

Работа выполнена на электронографе МГУ для исследования строения молекул труднолетучих соединений, снабженном секторным устройством. Для получения струи пара исследуемого вещества применялся высокотемпературный испаритель с нагревом ампулы электронной бомбардировкой; испарение окиси лития производилось из молибденовой ампулы при температурах порядка $1300 - 1350^\circ \text{C}$. Съемки электронограмм паров производились на диапозитивных фотопластинках (ГОСТ 2817-50, светочувствительность 0,7 единиц) с экспозициями от 15 сек. до 1,5 мин. Поскольку в условиях эксперимента интенсивное излучение раскаленных деталей испарителя вызывает сильное засвечивание фотопластинок, полностью маскирующее электронно-дифракционную картину, мы применяли специальные методы защиты фотоэмульсии: а) при помощи алюминиевой фольги толщиной $5-7 \mu$, натянутой на металлическую рамку и плотно прилегающей к эмульсии, и б) при помощи тонкого слоя черной туши, наносимого поливом на эмульсию фотопластинок и смываемого перед проявлением электронограмм. Предварительными контрольными съемками электронограмм кристаллической ZnO и паров CdCl_2 на фотопластинках обычных и с защитой была установлена пригодность указанных методов*.

В работе использовался препарат окиси лития (чистота 99,62%), полученный термическим разложением нитрата лития в серебряном тигле**.

От паров окиси лития было получено с применением s^2 -сектора семь серий электронограмм по 2—3 снимка в каждой при разных длинах волн

* Подробнее аппаратура и методика исследования труднолетучих неорганических соединений описаны в⁽²⁾.

** Препарат синтезирован на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ И. А. Савичем, В. Г. Княгининой и Н. И. Печеровой, которым выражаем нашу благодарность.

электронов, лежащих в пределах λ 0,0443—0,0488 Å (λ определялся по электронограммам кристаллического стандарта ZnO, полученным перед съемкой и после съемки электронограмм паров).

Электронограммы паров имели по 3—4 четких интерференционных кольца с распределением интенсивности рассеянных электронов в дифракционной картине, мало отличающимся от затухающей гармонической функции (см. рис. 1).

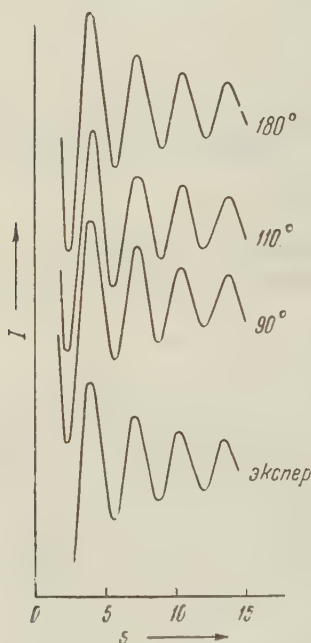


Рис. 1. Теоретические кривые интенсивности рассеяния электронов для различных моделей молекулы Li_2O и экспериментальное распределение интенсивности (по визуальной оценке электронограмм, полученных секторным методом)

Следует отметить, что если применение секторной методики обеспечило получение хороших электронограмм паров окиси лития, то использование микрофотометрирования электронограмм не обещало особых преимуществ в расшифровке по сравнению с визуальной методикой в виду простоты структуры исследуемой молекулы (см. для линейных трехатомных молекул ⁽³⁾; для сложных молекул ⁽¹⁰⁾).

Электронограммы паров окиси лития были обработаны по методу радиального распределения ⁽⁴⁾ и по методу последовательных приближений ⁽⁵⁾. Кривая радиального распределения рассчитывалась по уравнению:

$$D(r) = \int_0^{s_{\max}} s I(s) e^{-as} \sin sr \, ds, \quad (1)$$

где $I(s)$ — интенсивность экстремума, оцененная визуально;

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta/2;$$

λ — длина волны электронов; ϑ — угол рассеяния; a — фактор, определяемый из соотношения $\exp[-as_{\max}] = 0,1$. При построении

кривой радиального распределения экспериментальная кривая $I(s)$ в области малых углов рассеяния ($0 \leq s \leq 4$) была экстраполирована отрезком теоретической кривой интенсивности рассеяния электронов для модели молекулы Li_2O с углом между связями 110° (причины, по которым выбрана эта модель, будут изложены ниже). На кривой радиального распределения (рис. 2) имеются два пика при значениях r , равных 1,82 Å и 2,90 Å. Пик при $r = 1,82$ Å отнесен нами к межатомному расстоянию — Li—O. Пик при $r = 2,90$ Å по соотношению площадей, ограниченных кривой радиального распределения (найденное отношение площадей 9,4, теоретическое 8,6), естественно отнести к межатомному расстоянию Li...Li; однако по величине он сравним с так называемыми дифракционными эффектами и поэтому указанная интерпретация пика, будучи достаточно убедительной, не может считаться однозначной. Если принять, что межатомное расстояние Li...Li в молекуле окиси лития равно 2,90 Å, то угол между связями

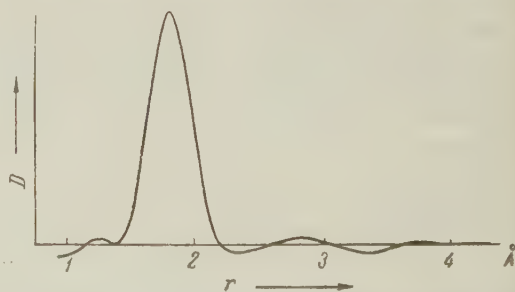


Рис. 2. Кривая радиального распределения для молекулы Li_2O , построенная по уравнению (1)

Li — O будет близок к 110°; это согласуется с литературными данными о том, что валентный угол кислорода в молекулах большинства исследованных соединений (см. сводку (¹²)) имеет значение 100—120°. Следует также заметить, что для молекулы окиси лития имеются теоретические основания (¹¹) предполагать строение, сходное с ближайшим ее аналогом — молекулой воды.

При расшифровке электронограмм паров окиси лития по методу последовательных приближений (⁶) были построены теоретические кривые $I(s)$ для ряда моделей молекулы Li_2O с углами между связями, изменяющимися от 180° до 90° через 10°. В качестве примера на рис. 1 приведены теоретические кривые для моделей с углами, равными 180°, 110° и 90°, из которых видна малая чувствительность кривых $I(s)$ к варьированию валентного угла, что связано с незначительным вкладом расстояния $\text{Li} \dots \text{Li}$ в общее рассеяние молекулой Li_2O . Действительно, отношение рассеивающих способностей ядер атомов, определяющих межатомные расстояния $\text{Li} - \text{O}$ и $\text{Li} \dots \text{Li}$, равно

$$\frac{2z_{\text{Li}}z_{\text{O}}r(\text{Li} - \text{Li})}{z_{\text{Li}}^2r(\text{Li} - \text{O})} = 8,6,$$

поэтому характер кривых $I(s)$ как теоретических, так и экспериментальной определяется, в основном, рассеянием ядрами атомов, образующих связь $\text{Li} - \text{O}$. Аналогичное положение наблюдается при электронографическом исследовании молекул парообразных фторидов элементов 2-й группы периодической системы (³), для которых также характерна малая чувствительность кривых $I(s)$ к изменению валентного угла $\text{F} - \text{Me} - \text{F}$, определяемого в этом случае из кривых радиального распределения. Исходя, как из наиболее вероятной, из треугольной модели молекулы окиси лития с углом между связями $\text{Li} - \text{O}$, равным 110°, мы рассчитали межатомное расстояние $\text{Li} - \text{O}$ методом последовательных приближений (см. табл. 1); получено значение $r(\text{Li} - \text{O}) = 1,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

При сопоставлении полученного в данной работе межатомного расстояния $r(\text{Li} - \text{O}) = 1,82 \text{ \AA}$ в молекуле Li_2O в газовой фазе с расстоянием между атомами в кристаллической решетке окиси лития, равном $2,00 \text{ \AA}$ (рассчитано из постоянной решетки $a = 4,619 \text{ \AA}$ (⁶)), обнаруживается характерное различие приблизительно на 10%, известное в литературе для газовых молекул и кристаллических структур ряда неорганических соединений.

Интересно сравнить экспериментальное значение межатомного расстояния $\text{Li} - \text{O}$ с его приближенными оценками различными методами. Брюэром и Мاستиком (⁴) в результате расчета ионной модели молекулы окиси лития получено $r(\text{Li} - \text{O}) = 1,52 \text{ \AA}$. Оценка по эмпирическому соотношению Шомакера — Стивенсона (⁷)

$$r(\text{Li} - \text{O}) = r_{\text{Li}} + r_{\text{O}} - \beta |x_{\text{O}} - x_{\text{Li}}|,$$

где r_{Li} и r_{O} — ковалентные радиусы атомов лития и кислорода, x_{Li} и x_{O} — величины электроотрицательностей атомов; β — эмпирическая постоянная. При использовании значений $r_{\text{Li}} = 1,34 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}} = 0,73 \text{ \AA}$ (⁸), $x_{\text{Li}} = 0,95$, $x_{\text{O}} = 3,50$ (⁹) и $\beta = 0,09$ — приводит к величине, равной $1,85 \text{ \AA}$ (при использовании тех же значений и $\beta = 0,06$ (⁸) получим $r(\text{Li} - \text{O}) = 1,92 \text{ \AA}$).

Таблица 1

Молекула Li_2O ; $r_{\text{теор}}(\text{Li} - \text{O}) = 2,00 \text{ \AA}$

Макс.	Миним.	$s_{\text{теор}}$	$s_{\text{эксп}}$	$\frac{s_{\text{теор}}}{s_{\text{эксп}}}$	$r_{\text{эксп}}(\text{Li} - \text{O})$
1		3,95	4,40	0,898	1,80
	2	5,41	6,02	0,899	1,80
2		6,98	7,62	0,916	1,83
	3	8,70	9,47	0,919	1,84
3		10,15	11,21	0,905	1,81
	4	11,67	12,99	0,898	1,80
4		13,42	14,66	0,915	1,83
Среднее значение Ср. откл.				0,907 $\pm 0,008$	1,82 $\pm 0,01 \text{ \AA}$

Мы полагаем, что близость экспериментально найденного значения r (Li—O) к оцененному по соотношению Шомакера — Стивенсона и большое отличие его от расчетного значения для ионной модели Li_2O дает основание для заключения о ковалентном характере связи в молекуле окиси лития. Это согласуется с интересными данными для кристаллической окиси лития, недавно опубликованными Вайнштейном и Дворянкиным (¹³), которые, сопоставив экспериментальные кривые $f_{\text{эл}}(s)$ при малых углах рассеяния электронов с теоретическими кривыми, рассчитанными для структур с ковалентной и ионной связями, пришли к выводу, что связь в Li_2O ковалентная с небольшой долей ионного типа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Brewer, D. F. Mastick, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2045 (1951). ² П. А. Акишин, М. И. Виноградов и др., Приборы и техн. эксп., **3**, № 2 (1958). ³ П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Кристаллография, **2**, 475 (1957). ⁴ I. L. Karle, J. Karle, J. Chem. Phys., **17**, 1052 (1949); **18**, 957 (1950). ⁵ L. Pauling, L. O. Brockway, J. Chem. Phys., **2**, 867 (1934). ⁶ Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., 1954, стр. 367. ⁷ V. Schomaker, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., **63**, 37 (1941). ⁸ В. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, 1955, стр. 321. ⁹ W. Gordy, W. J. O. Thomas, J. Chem. Phys., **24**, 439 (1956). ¹⁰ J. M. Hastings, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **18**, 13 (1950). ¹¹ J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A **202**, 323 (1950). ¹² P. Allen, L. Sutton, Acta Cryst., **3**, 46 (1950). ¹³ Б. К. Вайнштейн, В. Ф. Дворянкин, Кристаллография, **1**, 626 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. З. ВИНТАЙКИН

УПРУГОСТЬ ПАРА ХРОМА НАД СПЛАВАМИ ХРОМ — ЖЕЛЕЗО
В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 12 VII 1957)

Термодинамическое исследование сплавов хром — железо представляет интерес не только с точки зрения их практической важности, но и потому, что оно может дать новые сведения для разработки теории твердых растворов. Система хром — железо в твердом состоянии имеет неограниченную растворимость. При температуре ниже 800° в сплавах приблизительно равноатомного состава образуется σ -фаза, представляющая собой химическое соединение. В нержавеющих хромистых сталях при отжиге 475° имеет место охрупчивание, о природе которого высказывались разнообразные и даже противоречивые суждения (¹⁻⁴). В частности, в работе (³), выполненной с целью исследования природы хрупкости хромистых сталей, утверждается, что при температуре 475° происходит расслоение твердого раствора, которое и приводит к охрупчиванию. Авторы считают, что процесс расслоения является промежуточным, предшествующим образованию σ -фазы. В работе (²) удалось обнаружить вторую фазу в железо-хромистом сплаве с 27% Cr после длительного (4-летнего) отжига при температуре 482° . Вторая фаза представляет собой твердый раствор хром — железо, имеющий объемноцентрированную решетку с содержанием хрома 80%.

Распад твердых растворов, имеющих тенденцию к образованию химического соединения, является необычным, так как обычно при образовании химического соединения, так же как и при упорядочении, имеет место отрицательное отклонение от идеальности с отрицательной теплотой смешения, в то время как необходимым условием распада при понижении температуры является положительная теплота смешения. Знание термодинамических свойств системы хром — железо может в некоторой степени помочь составить правильное представление о поведении твердого раствора в этом случае. Кроме того, термодинамическое исследование систем с таким необычным поведением может дать новые сведения для создания более точной теории реальных твердых растворов.

В литературе имеются работы, посвященные исследованию термодинамических свойств системы хром — железо. Исследование системы железо — хром (⁵) показало, что эта система в жидком состоянии имеет малые положительные отклонения от законов идеальных растворов. В работе (⁶) были получены значения активности железа, а также определены теплоты сублимации в сплавах железо — хром в области температур $1100-1300^{\circ}$. Рассмотрение результатов этой работы с точки зрения общих термодинамических закономерностей приводит к выводу, что полученные в ней данные являются ошибочными. Действительно, по результатам работы (⁶) для сплава с 10% Cr активность железа превышает единицу и достигает значения 2 при 1100° . Если бы это было так, то парциальное давление пара железа над сплавом должно было бы быть больше давления пара над чистым металлом при

той же температуре. Наличие нескольких максимумов и минимумов на кривых зависимости термодинамической активности от концентрации также противоречит общей теории растворов. Наконец, неправдоподобно утверждение, что теплота сублимации железа при 50% Cr достигает 156 ккал/г-ат., так как это означало бы большое химическое сродство железа и хрома, чего в действительности нет.

Целью настоящей работы было измерение давления насыщенного пара хрома над сплавами хром — железо в интервале температур 1100—1400°C для вычисления термодинамических функций этих растворов. В работе применялся эффузионный метод Кнудсена с радиометрическим определением количества хрома, сконденсировавшегося на мишенях. Схема прибора приведена в статье (¹⁰), более подробное описание метода приводилось в работе (⁷). Для приготовления сплавов использовались электролитические, очищенные в водороде железо и хром; последний содержал в себе радиоактивный изотоп Cr⁵¹. Плавки производились в алундовых тиглях в атмосфере гелия. Во всех измерениях большое внимание уделялось предотвращению обеднения поверхности сплава хромом, для чего образец брался в виде мелких опилок. Кроме того, были приняты меры к уменьшению времени обезгаживания. Как показали опыты, обеднение поверхности было настолько незначительно, что им можно было пренебречь. Результаты определения упругости паров хрома над сплавами хром — железо можно выразить следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg P_{\text{бар}} = -\frac{18430}{T} + 11,653 \quad \text{для } 21,3 \text{ ат. \% хрома}$$

$$\lg P_{\text{бар}} = -\frac{18500}{T} + 11,990 \quad \text{для } 41,4 \text{ ат. \% хрома}$$

$$\lg P_{\text{бар}} = -\frac{18670}{T} + 12,122 \quad \text{для } 55,2 \text{ ат. \% хрома}$$

$$\lg P_{\text{бар}} = -\frac{18730}{T} + 12,234 \quad \text{для } 75,5 \text{ ат. \% хрома}$$

$$\lg P_{\text{бар}} = -\frac{18940}{T} + 12,388 \quad \text{для чистого хрома.}$$

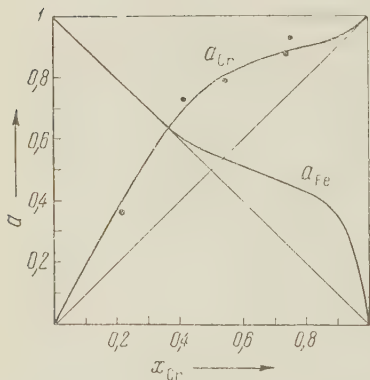


Рис. 1. Кривые термодинамической активности в системе хром — железо

Результаты по упругости пара для чистого хрома хорошо согласуются с данными работ (⁸, ⁹).

Используя данные об упругости пара, мы вычислили термодинамическую активность хрома и теплоты растворения. На рис. 1 представлена зависимость активности хрома от его молярной доли в сплавах хром — железо при температуре 1667°К. На том же рисунке приводится кривая активности железа при 1667°К, вычисленная с помощью уравнения Гиббса — Дюгема. Теплоты сублимации, а также парциальные теплоты растворения хрома приведены в табл. 1. По значениям теплоты растворения хрома, при помощи уравнений Гиббса — Дюгема, были подсчитаны теплоты растворения железа.

Из значений активности и теплоты растворения были подсчитаны интегральные молярные термодинамические функции — изменение теплосодержания ΔH и изменение свободной энергии ΔF :

$$\Delta H = x_{\text{Cr}} \Delta \bar{H}_{\text{Cr}} + x_{\text{Fe}} \Delta \bar{H}_{\text{Fe}},$$

$$\Delta F = RT (x_{\text{Cr}} \ln a_{\text{Cr}} + x_{\text{Fe}} \ln a_{\text{Fe}}).$$

Энтропия ΔS вычислялась по известной формуле: $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$. Эти функции приводятся на рис. 2. Как видно из этого рисунка, твердые растворы Cr — Fe проявляют положительное отклонение от идеальных растворов, причем превышение термодинамического потенциала над идеальным происходит в основном за счет положительной теплоты смешения, так как энтропия смешения, как это видно из рисунка, очень близка к идеальной. Необходимо отметить, что кривая изменения теплоты смешения несимметрична относительно равновесного состава, максимум сдвинут в сторону хрома. В сплавах, как это видно из рис. 2, имеет место положительная теплота смешения, поэтому твердый раствор хром—железо склонен к расслоению. Экстраполяция концентрационной зависимости свободной энергии на низкие температуры дает возможность оценить критическую температуру распада, которая оказалась равной 600°C. Необходимо отметить, что из данных нашей работы следует, что максимум кривой распада смещен в сторону хрома.

Таблица 1

Молярная доля хрома, x_{Cr}	Теплота сублимации хрома, ккал/г-ат.	Теплота растворения хрома ΔH_{Cr} , ккал/г-ат.
0,214	84,4	+2,3
0,414	84,7	+2,0
0,562	85,5	+1,2
0,755	85,8	+0,9
1,000	86,7	0

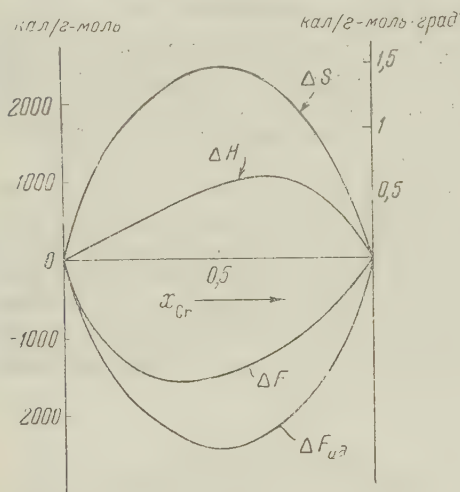


Рис. 2. Термодинамические функции системы хром — железо

раствора. Так как процесс образования σ -фазы происходит крайне медленно, то практически осуществляется только второй путь.

Автор выражает глубокую благодарность акад. Г. В. Курдюмову и проф. Л. А. Шварцману за внимание, проявленное к этой работе, а также за ряд ценных замечаний.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
10 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. S. Link, P. W. Marshall, Trans. Am. Soc. Metals, 44, 549 (1952).
- ² R. M. Fisher, E. J. Dulis, K. G. Carroll, J. Metals, 5, 690 (1953).
- ³ A. J. Lena, M. F. Hawkes, J. Metals, 6, 607 (1954).
- ⁴ E. Baerlecken, H. Fabritius, Stahl und Eisen, 77, 1774 (1955).
- ⁵ А. П. Любимов, А. А. Грановская, Применение радиоактивных изотопов в металлургии, 34, 95 (1955).
- ⁶ Л. И. Иванов, М. П. Матвеева, ДАН, 111, 1271 (1956).
- ⁷ Ю. В. Корнев, В. Н. Голубкин, Физика металлов и металловедение, 1, 286 (1955).
- ⁸ R. Speiser, H. L. Johnston, P. Blackburn, J. Am. Chem. Soc., 72, 4142 (1950).
- ⁹ E. A. Gulbransen, K. F. Andrews, J. Electrochem. Soc., 99, 402 (1952).
- ¹⁰ Е. З. Винтайкин, ДАН, 117, № 4 (1957).

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и В. Б. САНДОМИРСКИЙ

О ВЛИЯНИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АДсорбЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 VII 1957)

Согласно электронной теории хемосорбции, внешнее электрическое поле, приложенное к полупроводнику, изменяя концентрацию свободных носителей тока на поверхности, должно влиять вследствие этого на его адсорбционную способность⁽¹⁾. На возможность существования такого эффекта уже указывалось ранее одним из авторов⁽²⁾.

Если поместить пластинку полупроводника во внешнее однородное электрическое поле, направленное перпендикулярно к его поверхности, то концентрация носителей тока на одной поверхности увеличится, а на другой уменьшится. Соответственно изменяются адсорбционные способности каждой из поверхностей. Эти изменения адсорбционной способности не компенсируют друг друга, и в результате адсорбционная способность полупроводника в целом в электрическом поле окажется иной, чем при отсутствии поля.

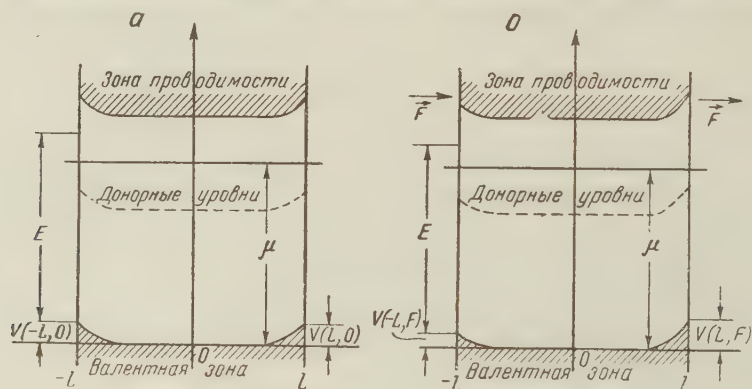


Рис. 1. Схема энергетических уровней при отсутствии внешнего электрического поля (а) и при наличии поля (б)

Будем называть увеличение или уменьшение адсорбционной способности в электрическом поле соответственно электроадсорбцией и электродесорбцией. Цель настоящей заметки состоит в оценке экспериментальной возможности наблюдения этого эффекта, что зависит от величины изменения давления в реакторе при наложении поля и соответствующих значений поля.

Рассмотрим адсорбент в виде пластинки полупроводника толщиной $2L$ в направлении оси x и достаточно больших размеров в направлении осей y и z . На поверхности $x = \pm L$ (см. рис. 1) происходит адсорбция молекул, которым соответствуют локальные поверхностные уровни E . Для определенности будем рассматривать адсорбцию акцепторных молекул на полупроводнике n -типа. Кристалл находится во внешнем однородном электри-

ческом поле напряженности F , направленном перпендикулярно к поверхности.

Для упрощения расчета сделаем следующие предположения: а) толщина кристалла много больше длины экранирования l ; отсюда следует, что в центре кристалла положение уровня Ферми μ (относительно энергетических зон) не изменяется при наложении поля; б) распределение электронов на всех энергетических уровнях в объеме кристалла бoльцмановское (как при отсутствии электрического поля, так и в электрическом поле); в) поверхностные зоны отсутствуют; г) существуют только два типа связи адсорбированных молекул с поверхностью: «слабая» и «прочная» акцепторная связи ⁽³⁾.

Схемы энергетических уровней при отсутствии и при наличии электрического поля даны на рис. 1. Потенциальную энергию электрона обозначим через $V(x, F)$. Положим, что $V(0, 0) = V(0, F) = 0$. Очевидно, что $V(-L, 0) = V(L, 0)$.

Будем считать, что кристалл находится в реакторе постоянного объема v , заполненного газом под давлением p_0 . После наложения поля F давление газа становится равным p . Задача состоит в нахождении зависимости p/p_0 от F . Из условия адсорбционного равновесия при не слишком больших давлениях имеем ⁽⁴⁾:

$$N_1(0) = N_2(0) = \frac{\gamma p_0}{1 - \eta(0)}, \quad N_1(F) = \frac{\gamma p}{1 - \eta_1(F)}, \quad N_2(F) = \frac{\gamma p}{1 - \eta_2(F)}, \quad (1)$$

где $N_1(F)$ и $N_2(F)$ — числа молекул, адсорбированных на единице соответственно левой и правой поверхности (см. рис. 1); $\eta_1(F)$ и $\eta_2(F)$ — доли молекул, находящихся в состоянии прочной связи ⁽⁵⁾ на соответствующих поверхностях (очевидно, $\eta_1(0) = \eta_2(0) = \eta(0)$; γ — адсорбционный коэффициент в уравнении Ленгмюра).

Из уравнения состояния идеального газа и на основании (1) находим:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1 - \eta(0)}{1 - \eta_1(F)} + \frac{1 - \eta(0)}{1 - \eta_2(F)} \right\}. \quad (2)$$

При выводе (2) предполагается, что $\gamma kT \frac{S}{v} \gg 1$, где S — площадь каждой из двух адсорбирующих поверхностей, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. (Заметим, что противоположный предельный случай $\gamma kT \frac{S}{v} \ll 1$ приводит к исчезновению эффекта: $\frac{p}{p_0} = 1$.)

Написав уравнение Пуассона для объема полупроводника и проинтегрировав его один раз, получим соответственно двум граничным условиям, при $x = \pm L$, два уравнения, содержащие неизвестные $\eta_1(F)$, $\eta_2(F)$ и p . Эти два уравнения совместно с уравнением (2) образуют полную систему уравнений, описывающих рассматриваемый эффект. Однако, так как найти аналитический вид зависимости p/p_0 от F в общем случае оказывается невозможным, рассмотрим частный случай.

Сделаем предположение, что

$$\eta(0) \ll 1. \quad (3)$$

Это означает, что при отсутствии поля подавляющее большинство адсорбированных молекул находятся в состоянии «слабой» связи с поверхностью. Из (3) вытекает $\eta_2(F) < \eta(0) \ll 1$ и, следовательно, согласно (2):

$$\frac{p_0}{p} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1 - \eta_1(F)} + 1 \right]. \quad (4)$$

Из (4) видно, что $p_0/p \gg 1$, т. е. в рамках выбранной модели может иметь место только электроадсорбция. Будем рассматривать случай

$$\frac{p_0}{p} \gg 1, \quad (5)$$

соответствующий большой величине эффекта.

Используя явное выражение для $\gamma_1(F)$ ⁽⁵⁾ и предположение (5), из (4) получаем:

$$\frac{p}{p_0} = 2e^{\frac{E-\mu+V(-L, F)}{kT}}. \quad (6)$$

Из одного из уравнений, полученных в качестве граничных условий после интегрирования уравнения Пуассона, легко найти в предположении

$$\frac{|V(-L, F)|}{kT} \gg 1 \quad (7)$$

выражение для $e^{-\frac{V(-L, F)}{kT}}$. Подставляя это выражение в (6), получим искомую зависимость величины эффекта от F :

$$\frac{p}{p_0} = 2 \left(\frac{\epsilon kT}{ql} \right)^2 e^{\frac{E-\mu}{kT}} \frac{1}{F^2}. \quad (8)$$

Здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника, q — абсолютная величина заряда электрона.

Нетрудно показать, что предположения (3), (5) и (7), согласно (8), имеют соответственно следующий смысл:

$$p_0 \gg \frac{\epsilon kT}{4\pi q^2 \gamma l} e^{-\frac{E-\mu}{2kT}}; \quad (9)$$

$$F \gg \begin{cases} \frac{\epsilon kT}{ql} e^{\frac{E-\mu}{2kT}} + 8\pi q \gamma p_0 & \text{при } E \gg \mu; \\ \frac{\epsilon kT}{ql} + 8\pi q \gamma p_0 & \text{при } E \leq \mu. \end{cases} \quad (10)$$

Таким образом, при условиях (9) и (10) эффект заведомо велик и описывается выражением (8).

Проведем численную оценку. Положим $\epsilon = 10$, $T = 300^\circ \text{K}$, $l = 10^{-4} \text{ см}$, $\gamma = 10^{-2} \text{ мм рт. ст. / \AA}^2$, $E - \mu = 0,1 \text{ эв}$. Тогда из (9) и (10) имеем $p_0 \gg \gg 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$, $F \gg 10^2 \text{ в/см}$. Приведенный расчет показывает, что в определенных условиях эффект электроадсорбции, по-видимому, можно обнаружить экспериментально.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
18 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, **8**, 79 (1955).
- ² Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, **8**, 201 (1955).
- ³ Ф. Ф. Волькенштейн, С. З. Рогинский, ЖФХ, **29**, № 3 (1955).
- ⁴ Ф. Ф. Волькенштейн, Ш. М. Коган, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 916.
- ⁵ В. Б. Сandomирский, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 211 (1957).

Н. С. ЕНИКОЛОПЯН и Г. В. КОРОЛЕВ

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ГОМОГЕННОГО ИНИЦИАТОРА, ДОБАВОК ИНЕРТНОГО ГАЗА И ОТ СОСТОЯНИЯ СТенок РЕАКЦИОННОГО СОСУДА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 VII 1957)

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что выход стабильного промежуточного продукта (СПП) в сложной цепной реакции, в которой и образование и расхождение СПП протекает только цепным путем, не является функцией констант скоростей зарождения, обрыва или вырожденного разветвления цепей. Это имеет место при любых длинах цепи в случае спонтанного зарождения «медленного» активного центра; в случае же зарождения «быстрого» активного центра — только при достаточно длинных цепях.

Выход СПП, будучи функцией лишь констант скоростей элементарных реакций продолжения цепи и концентраций исходных и промежуточных веществ, не зависит от диаметра и природы стенок реакционного сосуда, разбавления смеси инертным газом и концентрации инициатора радикалов и является в этом смысле предельной величиной. Существование предельных выходов СПП в сложных цепных реакциях экспериментально подтверждено на примере гомогенного окисления метана ⁽¹⁾.

Если наряду с цепным путем расходования СПП имеется соизмеримый с ним по скорости молекулярный путь, то выход СПП в этом случае окажется ниже предельного. При этом изменение условий реакции, влияющих на соотношение скоростей цепного и молекулярного путей расходования СПП, повлечет за собой изменение выхода СПП. Изложенные ниже результаты экспериментального изучения выходов формальдегида при гомогенном окислении метана подтверждают этот вывод. Установка и методика работы были описаны ранее ⁽¹⁾.

Опыты по неинициированному окислению CH_4 проводились в трех кварцевых реакционных сосудах одинакового диаметра (45 мм), поверхности которых были обработаны различным способом: 1) сосуд, не подвергавшийся никакой специальной обработке («чистый» сосуд); 2) сосуд, промытый плавиковой кислотой (H_2F_2 -сосуд); 3) сосуд, промытый 1% раствором $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$ ($\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$ -сосуд).

Результаты опытов (рис. 1) показывают, что выход CH_2O зависит от состояния поверхности реакционного сосуда. Следовательно, при данных условиях окисления CH_4 выход CH_2O не является предельным, т. е. скорость мо-

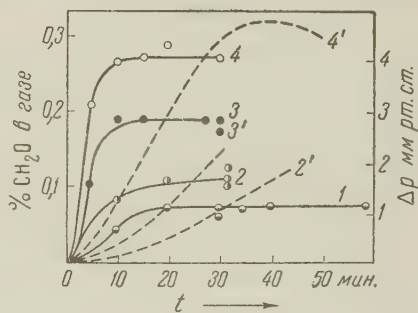


Рис. 1. Выход CH_2O и прирост давления при неинициированном окислении CH_4 . Смесь $\text{CH}_4:2\text{O}_2$, давление 150 мм рт. ст., температура 512°C . 1, 2, 3, 4 — кривые накопления CH_2O ; 1', 2', 3', 4' — манометрические кривые (1' совпадает с осью абсцисс); 1, 1' — чистый сосуд; 2, 2' — H_2F_2 -сосуд; 3, 3' — $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$ -сосуд; 4, 4' — H_2F_2 -сосуд и добавка N_2 300 мм рт. ст.

лекулярного расходования CH_2O соизмерима со скоростью его цепного расходования.

Наблюдаемая зависимость выхода CH_2O от природы поверхности реакционного сосуда может иметь две причины: 1) Гибель активных центров на поверхности реакционного сосуда происходит в кинетической или диффузионно-кинетической области;

2) Гетерогенная реакция расходования CH_2O протекает в кинетической или диффузионно-кинетической области.

В первом случае уменьшение эффективной константы гибели ϵ активных центров на поверхности при переходе от одного сосуда к другому привело бы к увеличению стационарной концентрации самих активных центров в реакционной системе, а это в свою очередь увеличило бы долю

Рис. 2. Зависимость максимальной скорости окисления CH_4 и выходов CH_2O от концентрации добавки NO_2 . Смесь $\text{CH}_4 : 2\text{O}_2$, давление 150 мм рт. ст., температура 512°C . 1, 2, 3 — выход CH_2O ; 1', 2', 3' — максимальная скорость по Δp ; 1, 1' — чистый сосуд; 2, 2' — H_2F_2 -сосуд; 3, 3' — $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$ -сосуд

цепного расходования CH_2O по сравнению с молекулярным, вследствие чего величина выхода CH_2O приблизится к предельной, т. е. возрастет. Очевидно, что если при переходе от одного сосуда к другому, ϵ увеличится, то выход CH_2O уменьшится вследствие увеличения доли молекулярного расходования CH_2O по сравнению с цепным.

Во втором случае, с уменьшением константы скорости C гетерогенного расходования CH_2O при переходе от одного сосуда к другому, должно наблюдаться увеличение выхода CH_2O вследствие уменьшения доли молекулярного расходования альдегида. И наоборот, увеличение C повлечет за собой уменьшение выхода CH_2O .

Очевидно, что разбавление реакционной смеси азотом, затрудняя диффузию радикалов и молекул CH_2O к стенке, должно увеличивать выход CH_2O , если обрыв цепей и распад или окисление CH_2O на стенке (или хотя бы один из этих процессов) протекает в диффузионной или в диффузионно-кинетической области (разбавление азотом будет уменьшать кажущиеся величины ϵ и C).

Действительно, добавка 300 мм рт. ст. N_2 к 150 мм рт. ст. смеси $\text{CH}_4 : 2\text{O}_2$ заметно увеличивает выход CH_2O и скорость прироста давления при окис-

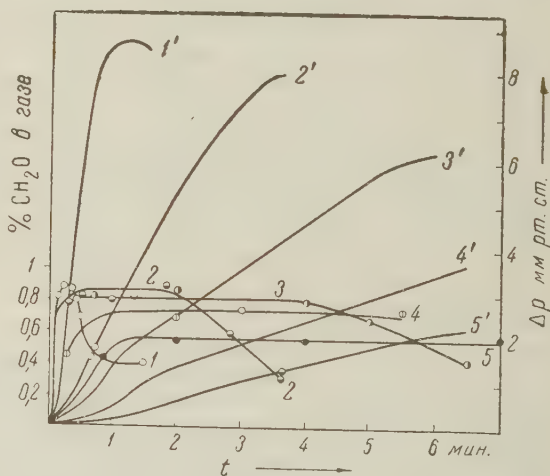


Рис. 3. Выход CH_2O и прирост давления при окислении CH_4 в присутствии различных добавок NO_2 . Смесь $\text{CH}_4 : \text{O}_2$, давление 100 мм рт. ст., температура 512°C , $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$ -сосуд; 1, 2, 3, 4, 5 — кривые накопления CH_2O ; 1', 2', 3', 4', 5' — манометрические кривые. Содержание NO_2 в смеси: 1, 1' — 0,65%; 2, 2' — 0,32%; 3, 3' — 0,16%; 4, 4' — 0,08%; 5, 5' — 0,04%

лении, являющуюся мерилем концентрации активных центров, во всех трех сосудах. Особенно значительный эффект при разбавлении N_2 наблюдался в случае H_2F_2 -сосуда (рис. 1, кривые 4 и 4').

Очевидно также, что добавление к реакционной смеси веществ, способных генерировать активные центры, должно увеличивать выход CH_2O за счет увеличения доли цепной реакции по сравнению с молекулярной. Когда концентрация радикалов будет настолько велика, что молекулярное расходование CH_2O будет составлять лишь пренебрежительно малую часть от цепного, выход CH_2O достигнет предельного значения. Дальнейшее увеличение концентрации активных центров в системе может увеличивать лишь скорость окисления, выход же CH_2O при этом должен оставаться постоянным.

На рис. 2 представлены результаты опытов по окислению метана в присутствии различных количеств NO_2 . Можно видеть, что увеличение содержания NO_2 в смеси от 0 до 0,2—0,3% приводит к возрастанию выхода CH_2O в 4—8 раз; одновременно наблюдается сильное возрастание скорости окисления. Кроме того, видно, что с увеличением содержания NO_2 в смеси выход CH_2O во всех трех сосудах стремится к одному и тому же предельному значению (0,75—0,80% CH_2O в газе).

К сожалению, не удалось проследить влияние добавок NO_2 , больших, чем 0,2—0,3%, так как максимум кривой концентрации CH_2O как функции времени контакта, суживаясь с увеличением концентрации NO_2 , при добавках NO_2 свыше 0,2—0,3% становится настолько острым, что ошибки опыта при его определении становятся соизмеримыми с величинами возможного прироста этого максимума. Поэтому была проделана еще одна серия опытов с добавками NO_2 в смесях с меньшим содержанием кислорода. Из кривых рис. 3 видно, что увеличение концентрации NO_2 от 0,160 до 0,650%, значительно увеличивая скорость окисления, практически не влияет на выход CH_2O . При $[NO_2] < 0,162\%$ выход CH_2O становится функцией концентрации NO_2 в смеси.

Таким образом, при достаточно высокой концентрации активных центров в реакционной системе выход СПП достигает своего предельного значения. Очевидно, что величина предельного выхода СПП не будет зависеть от способа, которым достигнута эта концентрация активных центров, важно лишь, чтобы она была достаточной для подавляющего преобладания цепного пути расходования СПП над молекулярным. В частности, если достаточно высокая концентрация носителей цепей создается путем введения добавок инициирующей примеси, выход СПП не будет зависеть от химической природы этой примеси.

С целью экспериментальной проверки этого вывода, непосредственно

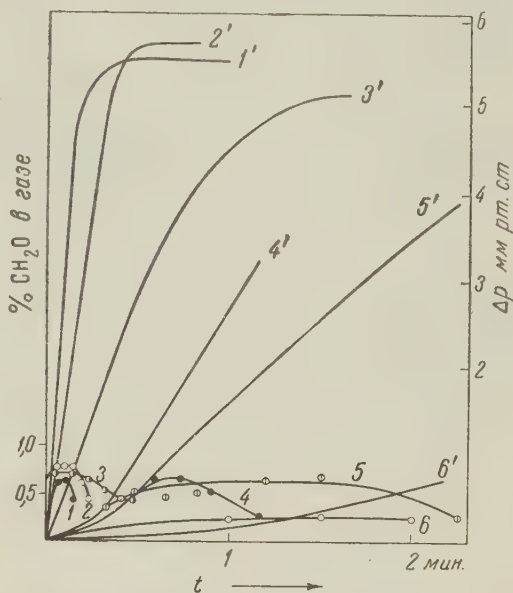


Рис. 4. Скорость окисления CH_4 и предельные выходы CH_2O при инициировании добавками NO_2 и Cl_2 . Смесь $CH_4 : O_2$, добавление 36 мм рт. ст., температура $610^\circ C$, $K_2V_4O_7$ — сосуд, 1, 2, 3, 4, 5, 6 — кривые накопления CH_2O , 1', 2', 3', 4', 5', 6' — манометрические кривые. Содержание добавки в смеси: 1, 1' — 0,13% NO_2 ; 2, 2' — 0,065% NO_2 ; 3, 3' — 0,02% NO_2 ; 4, 4' — 0,5% Cl_2 ; 5, 5' — 0,3% Cl_2 ; 6, 6' — без добавки

вытекающего из развиваемых представлений, были параллельно поставлены две серии опытов: реакция, инициированная NO_2 , и реакция, инициированная Cl_2 . Результаты этих опытов изображены на рис. 4, из которого видно, что варьирование концентрации инициатора, сильно влияя на скорость окисления, практически не влияет на выход CH_2O , откуда следует, что окисление протекает в предельной области. Выход CH_2O при инициировании NO_2 лежит в пределах 0,64—0,74% CH_2O в газе (кривые 1, 2, 3), а при инициировании Cl_2 составляет 0,64% CH_2O в газе, так что в обоих случаях предельный выход можно считать практически совпавшим. Для сравнения приведены выход CH_2O (рис. 4, кривая б) и скорость (кривая б') неинициированной реакции в тех же условиях.

Таким образом, совокупность изложенных выше результатов показывает, что при неинициированном окислении метана имеет место молекулярный путь расщедования формальдегида, скорость которого соизмерима со скоростью его цепного расщедования, вследствие чего выход CH_2O при неинициированном окислении является функцией условий реакции (состояние стенок реакционного сосуда, разбавление инертным газом и т. д.) и в несколько раз ниже предельного. При увеличении концентрации активных центров в реакционной системе выход CH_2O возрастает до предельного, который уже не зависит ни от состояния стенок реакционного сосуда, ни от природы и концентрации инициатора свободных радикалов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Ениколопан, Г. В. Королев, Г. П. Савушкина, ЖФХ, 31, № 4 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ и Л. А. ФОКИНА

**ВЛИЯНИЕ ТРИБЕНЗИЛАМИНА НА РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
АНИОНА ПЕРСУЛЬФАТА**

(Представлено академиком А. Н. Фрунжиным 27 VII 1957)

В последние годы рядом авторов было установлено, что поверхностно-активные органические катионы во всей области потенциалов их адсорбции увеличивают скорость восстановления анионов (¹). Ускоряющее действие органических катионов прекращается при достаточно отрицательных потенциалах, так как большие органические катионы вытесняются с границы металл | раствор неорганическими катионами и молекулами воды. Увеличение скорости восстановления анионов можно объяснить уменьшением отри-

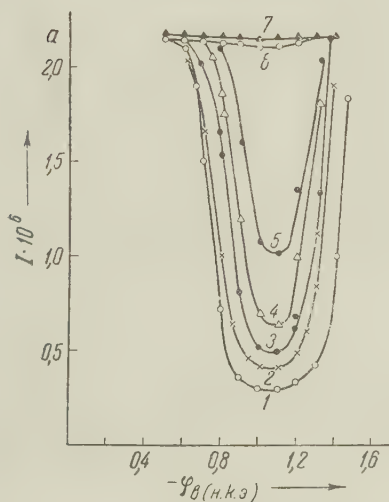


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8 + 10^{-3}N$ H_2SO_4 с добавками трибензиламина: 1 — без добавки, 2 — $1/100$, 3 — $1/50$, 4 — $1/40$, 5 — $1/30$, 6 — $1/10$, 7 — $1/5$ концентрации насыщенного раствора трибензиламина

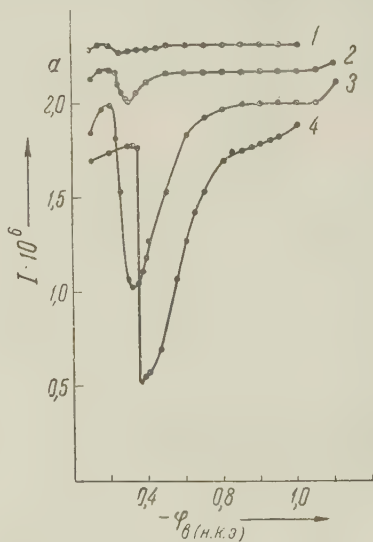


Рис. 2. Поляризационные кривые в растворе $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8 + 10^{-3}N$ $(C_6H_5CH_2)_3N$ в присутствии H_2SO_4 в концентрации: 1 — $10^{-2}N$, 2 — $10^{-1}N$, 3 — $1N$, 4 — $6N$

цательной величины ψ_1 -потенциала (потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода) или переходом ψ_1 -потенциала от отрицательных значений к положительным (^{1,2}).

Как известно из литературы, одним из наиболее эффективных органических катионов является трибензиламин (³). А. А. Крюкова и М. А. Лошкарев (³) при изучении действия трибензиламина на реакцию восстановления

аниона $S_2O_8^{2-}$ в присутствии $1N H_2SO_4$ наблюдали, однако, не ускорение, а торможение реакции восстановления аниона персульфата. Авторы считают, что действие органических катионов не может быть объяснено изменением в их присутствии ψ_1 — потенциала, а подобно действию молекулярных добавок, которые тормозят реакцию восстановления $S_2O_8^{2-}$. Однако как область потенциалов, в которой наблюдалось торможение реакции восстановления, так и увеличение скорости реакции задолго до потенциала десорбции указывают, что эффект торможения может иметь в этом случае другую причину.

Мы изучали действие трибензиламина на реакцию восстановления аниона персульфата на капельном ртутном электроде.

В разбавленных растворах фона при потенциалах более отрицательных, чем электрокапиллярный максимум ртути, восстановление $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде является медленным процессом, так как приближение аниона $S_2O_8^{2-}$ к поверхности электрода затрудняется электростатическим отталкиванием (4). На поляризационной кривой наблюдается спад тока, который



Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-3} N (C_6H_5CH_2)_3N$ с добавками: 1 — $1N H_2SO_4$, 2 — $1N HCl$, 3 — $1N HBr$

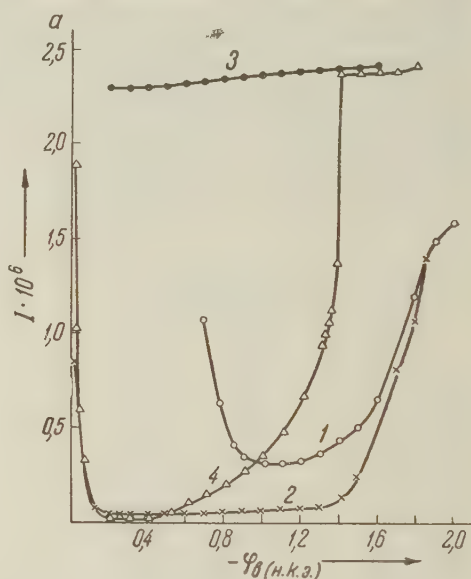


Рис. 4. Поляризационные кривые в растворах: 1 — $10^{-3} N K_2S_2O_8$; 2 — $10^{-3} N K_2S_2O_8 +$ насыщ. раствор камфоры; 3 — $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 1N Na_2SO_4$; 4 — $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 1N Na_2SO_4 +$ насыщ. раствор камфоры

исчезает при более отрицательных потенциалах. Как видно из рис. 1, введение в раствор $10^{-3} N K_2S_2O_8$ трибензиламина в разных концентрациях приводит к уменьшению спада тока, т. е. к ускорению реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ (добавка к раствору $10^{-3} N H_2SO_4$ была необходима, так как растворимость трибензиламина в нейтральной и щелочной средах ничтожна). С увеличением концентрации трибензиламина наблюдается увеличение тока в минимуме кривой. При концентрации трибензиламина, равной $1/5$ от концентрации насыщенного раствора, эффект спада тока полностью исчезает. Таким образом, введение в раствор и адсорбция трибензиламина, так же как и добавки других органических катионов, приводит к увеличению скорости восстановления аниона персульфата.

Однако при увеличении концентрации H_2SO_4 наблюдается торможение реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ трибензиламином при тех же потенциалах,

при которых оно наблюдалось в работе А. А. Крюковой и М. А. Лошкарева. Как видно из рис. 2, торможение реакции восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ наблюдается при одновременном присутствии трибензиламина и аниона фона. Торможение реакции особенно сильно выражено при потенциалах более положительных, чем точка нулевого заряда ртути, и возрастает с ростом концентрации анионов фона. Если концентрация H_2SO_4 равна $0,1 N$, то торможение реакции наблюдается при $\varphi = -0,5$ в против н. к. э., если же концентрация H_2SO_4 возрастает до $6N$, то ясно выраженный спад тока наблюдается уже при потенциале $\varphi = -0,8$ в против н. к. э.

Увеличение адсорбируемости анионов фона также приводит к увеличению торможения реакции восстановления аниона прерсульфата трибензиламином. На рис. 3 приведены поляризационные кривые восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ в присутствии $10^{-3} N$ трибензиламина и $1 N H_2SO_4$, HCl и HBr ($10^{-3} N$ раствор трибензиламина для всех кислот был получен нагреванием). Как видно из приведенных данных, эффект торможения возрастает в ряду $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$.

Торможение реакции восстановления анионов при одновременной адсорбции активных анионов и органических катионов наблюдалось и ранее при действии тетрабутиламмонийсульфата на восстановление $K_2S_2O_8$ в присутствии $1N KCl$ и $1N KBr$ ⁽⁵⁾ и при действии тетрабутиламмонийсульфата и тетрабутиламмониййодида при восстановлении пирофосфатного комплекса меди ⁽⁶⁾.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом. Как следует из электрокапиллярных измерений, поверхностно-активные анионы адсорбируются в присутствии активных катионов, например, тетрапропиламмония, и при отрицательных зарядах поверхности ^(7, 2). Поэтому, хотя взятые в отдельности органические катионы и увеличивают скорость реакции восстановления анионов, в присутствии поверхностно-активных анионов они втягивают в поверхностный слой эти анионы, что приводит к торможению реакции восстановления анионов.

В отличие от органических катионов, которые увеличивают скорость реакции восстановления анионов, нейтральные органические молекулы тормозят эту реакцию ^(8, 9). Из органических добавок молекулярного характера мы выбрали камфору и смесь β -нафтола, тимола и дифениламина, как примеры эффективных добавок ⁽¹⁰⁾. Введение насыщенного раствора камфоры в $10^{-3} N$ раствор $K_2S_2O_8$ приводит к сильному торможению реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ (рис. 4). Десорбция камфоры наступает при потенциале $\varphi = -1,4$ в против н. к. э.; при этом скорость реакции резко возрастает и кривая сливается с кривой для чистого раствора. Таким образом, торможение реакции камфорой в области ее адсорбции наблюдается и при низких концентрациях фона (рис. 4, кривая 2). Увеличение концентрации фона до $1N$ оказывает в этом случае иное действие, чем в случае добавки трибензиламина (рис. 4, кривая 4). В области потенциалов от $-0,2$ до $-0,4$ в наблюдается некоторое увеличение торможения, связанное с высаливающим действием электролита по отношению к камфоре* ⁽¹⁰⁾. В области более отрицательных потенциалов камфора вызывает не увеличение, а значительное уменьшение торможения, связанное с адсорбцией катионов фона. Тот факт, что адсорбция катиона фона проявляется уже при $\varphi = -0,5$ в связано, по-видимому, с тем, что камфора сдвигает точку нулевого заряда в сторону более положительных потенциалов. Аналогичное явление наблюдалось в работе Г. В. Калиш и А. Н. Фрумкина ⁽⁹⁾. В случае добавки смеси насыщенных растворов β -нафтола, тимола и дифениламина наблюдаются те же явления, что и в случае добавки камфоры. Однако область потенциалов, где наблюдается торможение, значительно уже, чем в присутствии камфоры.

* Высаливающее действие по данным В. В. Лосева ⁽¹⁰⁾ должно наблюдаться в случае полного насыщения раствора камфорой, что, вероятно, в наших опытах не было реализовано.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад А. Н. Фрумкину за постоянное руководство и исключительное внимание к работе.

Поступило
22 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, Труды 4 совещ. по электрохимии, М., 1956; S. Siekierski, Roczn. Chem., 30, 1083 (1956); Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Труды совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 33. ² А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, № 4 (1957). ³ А. А. Крюкова, М. А. Лошкарев, Тр. совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 276. ⁴ Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 29, 1829 (1955); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1954). ⁵ А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова, ЖФХ, 27, 851 (1953); A. Frumkin, Proc. 2 World Congr. Surface Activity, London, 1957. ⁶ Е. А. Укше, А. И. Левин, Тр. совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 181. ⁷ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919. ⁸ H. Laitynen, E. Onstott, J. Am. Chem. Soc., 72, 4565 (1950). ⁹ Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 28, 801 (1954). ¹⁰ М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ЖФХ, 23, 209 (1949). ¹¹ В. В. Лосев, ДАН, 111, 626 (1956).

А. Б. ТАУБМАН и Л. П. ЯНОВА
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РАДИАЦИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 10 VII 1957)

Вызываемая действием излучения высокой энергии деструкция (деполимеризация) полимеров сопровождается образованием газов, которые, находясь в состоянии высокого пересыщения, создают в материале большие внутренние напряжения, ускоряя тем самым его разрушение.

Установить непосредственную связь радиационной стойкости полимеров с количествами выделяющихся из них при облучении газов затруднительно (¹), однако это не является результатом слабого влияния газообразования на их разрушение, а вызывается сложным характером процессов радиолитического разложения, приводящих к возникновению газообразных продуктов деструкции. Ряд особенностей этого процесса обнаруживается при одновременном влиянии на полимеры излучения и повышенной температуры, вследствие чего в данной работе было исследовано газообразование и его влияние на разрушение политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиметилметакрилата (ПММА) и полиэтилена (ПЭ) при облучении их при разных температурах пучком быстрых электронов.

Нагрев образцов осуществлялся электрическим током в специальной кювете, в которой производилось и облучение. Температура измерялась термопарой, спай которой вводился непосредственно в толщу образца. Мощность дозы пучка, полученная на ускорительной установке, работавшей при напряжении 600—900 кв, составляла $E \sim 2 \cdot 10^{17} - 4 \cdot 10^{19}$ эв/см³·сек.

Толщина образцов (2—3 мм) во всех случаях превышала толщину, пропускаемую электронами. Количество образующихся газообразных продуктов определялось в ПТФЭ по убыли веса образцов (Δm) и в ПММА — по объему (Q) выделяющихся газов при растворении образцов в дихлорэтаноле.

Как видно из рис. 1, процесс газообразования при совместном действии облучения и повышенной температуры у исследованных полимеров протекает очень своеобразно. Например, у ПТФЭ интенсивность газообразования в широком интервале температур ничтожна, составляя сотые доли процента и даже при 250° Δm не превышает 0,5%. Однако в области, близкой к температуре плавления, около точки перехода ПТФЭ в вязко-текучее состояние (~ 330—350°), газообразование резко усиливается так, что при той же дозе за 5 мин. облучаемый образец теряет около половины своего веса. При несколько большей продолжительности облучения образец целиком превращается в газообразные продукты.

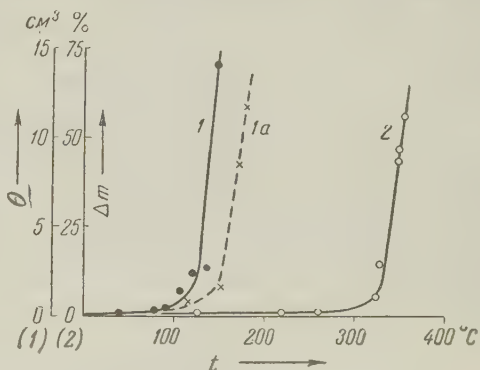


Рис. 1. Газообразование в полимерах при облучении в зависимости от температуры. 1 и 1а — полиметилметакрилат, пластифицированный 6% дибутилфталата (1), непластифицированный (1а). Доза $E_0 = 4,3 \cdot 10^{21}$ эв/см³, мощность дозы $E = 14,4 \cdot 10^{18}$ эв/см³·сек, $\tau = 5$ мин. 2 — Политетрафторэтилен; $E_0 = 12,7 \cdot 10^{21}$ эв/см³, $E = 42 \cdot 10^{18}$ эв/см³·сек, $\tau = 5$ мин.

Аналогичная зависимость скорости деструкции от температуры при постоянной величине дозы имеет место и при облучении ПММА. Из рис. 1 следует, что количество газов, крайне незначительное до $100-110^\circ$, в области сильного размягчения полимера возрастает столь же резко, как и в случае ПТФЭ. Пузырьки газа, не будучи в состоянии выделиться из образцов, всплывают и превращают их в губку, объем которой в 5—10 раз превышает объем исходного образца. Для непластифицированного ПММА (предыдущий образец содержал 6% дибутилфталата) указанный переход, как и следовало ожидать, лежит в области более высоких температур ($150-170^\circ$) (пунктирная кривая *1a* рис. 1).

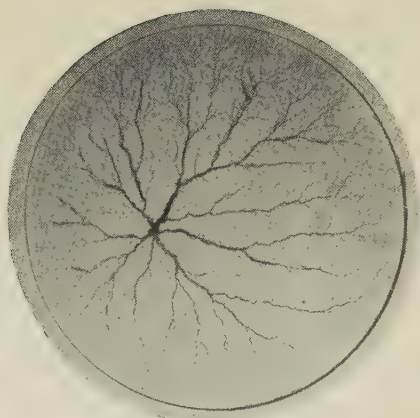
Наконец, тот же эффект резкого ускорения процесса деструкции был обнаружен и на ПЭ при $110-120^\circ$. При этом важно отметить, что повышение интенсивности радиолитического разложения сказывалось на механической прочности образцов значительно более слабо, чем облучение при температурах ниже температуры этого перехода.

Общий характер явления резкого усиления радиационной деструкции полимеров в узкой температурной области расплавления (размягчения) материала указывает, по-видимому, на обратимость реакций радиолитического разложения — образование газообразных продуктов. Растворяясь в полимере, газы образуют высокопересыщенные растворы, однако далее, вследствие малой скорости их выделения путем диффузии ⁽²⁾, последующее газообразование быстро тормозится нарастанием концентрации раствора, или, что эквивалентно, давления. С переходом полимера в вязкую жидкость сильное повышение скорости диффузии газов снижает пересыщение, вследствие резкого облегчения образования зародышей новой газовой фазы и их роста.

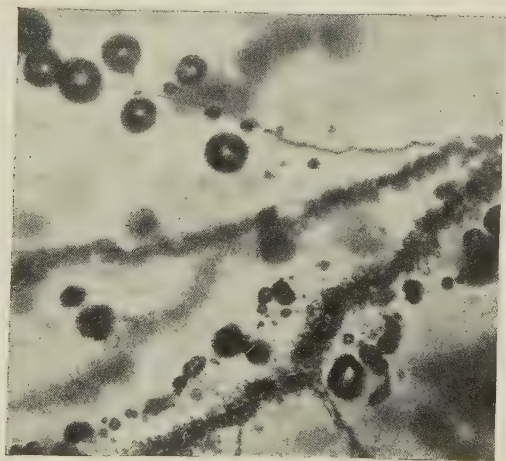
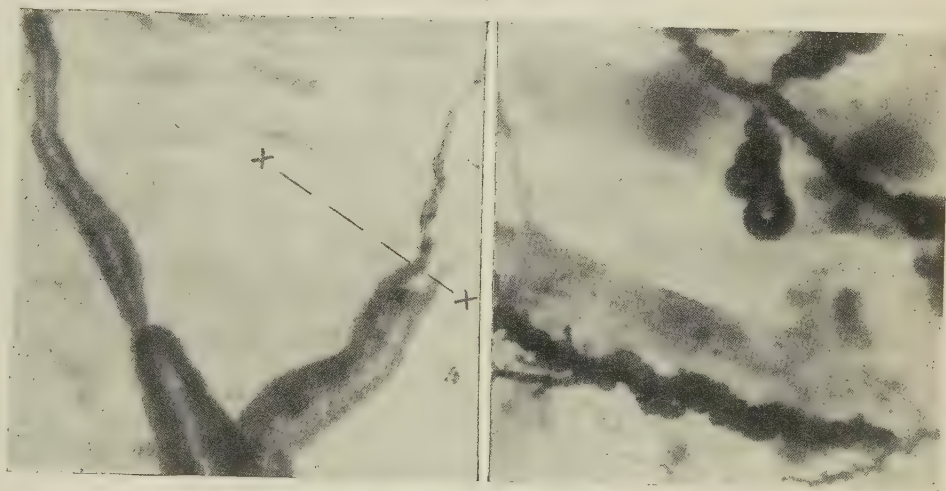
Быстрое выделение продуктов деструкции из сферы реакции смещает влево равновесие обратимого процесса: деструкция \rightleftharpoons рекомбинация свободных радикалов и, таким образом, резко повышает скорость процессов радиолитического разложения. В результате одна и та же доза облучения может вызвать деструкцию совершенно различной интенсивности в двух температурных областях: ниже или выше области резкого перелома кривых газообразования — температура. Так как повышенная подвижность макромолекул в области после перелома кривой обеспечивает полную релаксацию возникающих в материале напряжений, то большие количества выделяющихся газов влияют на механические свойства полимеров в меньшей степени, чем небольшие объемы их, образующиеся при температурах ниже этого перехода.

Это указывает на ту роль, которую могут в разрушении полимеров играть внутренние напряжения, вызываемые образованием газов, даже если они не выделились из пересыщенного раствора в виде новой фазы. Это позволяет, по-видимому, объяснить также причину того, что между стойкостью полимеров и количеством выделяющихся из них при облучении газов нет соответствия. Указанный эффект резкого усиления интенсивности деструкции и газообразования не имеет оснований связывать с температурной активацией реакций радиолитического разложения, так как в этом случае влияние повышения температуры должно было быть монотонно усиливаться. Между тем, изменение скорости процесса происходит скачком, в узкой температурной области.

Зависимость процессов газообразования при облучении от состояния полимера проявляется также в нарушении правила эквивалентности действия равных доз, независимо от мощности дозы, справедливого в ряде случаев для радиационной деструкции. Это видно из рис. 2, на котором представлена для ПММА зависимость количества выделившихся из образцов газов от мощности дозы (E). Причина появления резкого перегиба на этой кривой заключается в том, что при использованных нами значениях E облучение сильно повышает температуру образцов и при достаточно больших E переводит их в состояние вязкой жидкости. Это происходит внутри узкой зоны, в которой ионизирующее действие излучения и выделение тепла являются наибольшими — в соответствии с формой кривых распределения поглощенной энергии заторможенных электронов по толщине образца, име



a



b

Рис. 3. *a* — образование трещин в полиметилметакрилате $E_0 = 0,17 \cdot 10^{21}$ эв/см³, $E = 8,5 \cdot 10^{18}$ эв/см³·сек, $\tau = 20$ сек.; *б* — картина развития трещин в полиметилметакрилате и образования из них газовых пузырьков. $E_0 = 0,65 \cdot 10^{21}$ эв/см³, $E = 32,4 \cdot 10^{18}$ эв/см³·сек, $\tau = 20$ сек. (150×)

ющих в этой зоне резко выраженный максимум ⁽³⁾ (для ППМА, например, при скорости электронов, соответствующей напряжению 900 кв, эта зона лежит на глубине около 1,65 мм). Поэтому в области значений $E \sim 30\text{--}35 \cdot 10^{18}$ эв/см³·сек, в которой температура образцов повышается до $t \cong 110\text{--}130^\circ$, газообразование резко усиливается. Интересно отметить при этом, что если по значениям температуры образцов, указанным около каждой экспериментальной точки кривой $Q = \varphi(E)$ (рис. 2) построить кривую $Q = f(t)$, то положение ее практически совпадет с положением кривой 1 рис. 1, характеризующей аналогичную зависимость $Q = \psi(t)$. Это показывает, что между величинами Q и t существует определенная связь, хотя в ряде случаев результаты облучения могут быть различными в зависимости от того, достигнута ли данная температура образца предварительным нагревом в печи (условия опыта рис. 1) или в результате самого процесса облучения (условия опыта рис. 2).

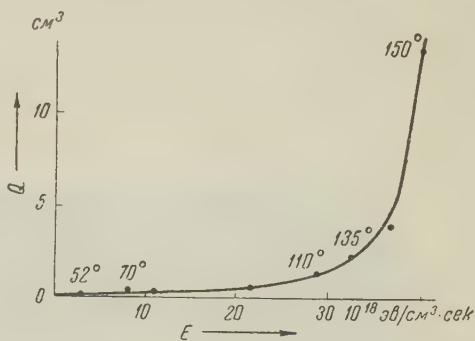


Рис. 2. Зависимость между газообразованием в полиметилметакрилате и мощностью дозы при постоянной дозе. $E_0 = 1,8 \cdot 10^{21}$ эв/см³ = const. E изменялась в интервале от $0,67$ до $40 \cdot 10^{18}$ эв/см³·сек

Обратимый характер процесса деструкции позволяет также дать истолкование явлению образования при электронном облучении древовидных трещин, детально изученному на полимерных стеклах ⁽⁴⁾. Нами оно было обнаружено также на ПЭ. Полученные результаты показывают, что в отличие от адсорбционного механизма, предложенного в ⁽⁴⁾, образование этих трещин (рис. 3 а) следует рассматривать, как явление, вызванное газообразованием, а сами трещины — как каналы, по которым перемещаются газы. Не останавливаясь детально на этих результатах, мы приводим микрофотографии (рис. 3 б), указывающие на генетическую связь между этими трещинами и пузырьками газа. Из них видно, как тонкая трещина, образовавшаяся в области слабого влияния смещенного по отношению к образцу ПММА электронного пучка (справа от линии $\times \text{---} \times$), там, где пучок воздействовал на него полной дозой, резко расширилась в полость, наполненную газом. В зависимости от условий газообразования в отдельных точках образца, определяющихся распределением поглощаемой ими энергии излучения по площади и толщине, трещины могут: 1) интенсивно расширяться и превращаться в каналы, представляющие собой систему не полностью развившихся и медленно, вследствие высокой вязкости среды, сливающихся друг с другом пузырьков, или 2) не расширяясь особенно сильно, перерасти в отдельные изолированные, вполне сформировавшиеся пузырьки (рис. 3 б).

Таким образом, возникая в результате напряженного состояния материала, вызываемого выделением газов, трещины после их образования приводят к снижению пересыщения растворов и выделению в них избытка образующихся газов.

Отдел дисперсных систем
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Карпов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Отд. хим. наук, 1955, стр. 3. ² Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948.
³ J. G. Timp, R. I. van de Graaff, J. Appl. Phys., **19**, № 7, 566 (1948). ⁴ Б. Л. Цетлин, Н. Г. Зайцева, В. А. Каргин, ДАН, **113**, № 2 (1957).

Т. Г. ШАЛОПАЛКИНА и А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ
ТИКСОТРОПНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕЛЯ НАФТЕНАТА
АЛЮМИНИЯ И МЕТОД ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ
КРИВЫХ НАПРЯЖЕНИЕ — ДЕФОРМАЦИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 18 VII 1957)

Ранее было показано (^{1,2}), что тиксотропные свойства гелеобразных систем могут оцениваться по нарастанию предела прочности P_r и квазиравновесного значения P_s^* при отдыхе системы после разрушения ее структуры.

В основе исследования тиксотропии должно лежать применение разрушающего воздействия на систему при каком-то определенном градиенте скорости $\dot{\epsilon}_{\text{разр}}$. Это условие, однако, во многих работах по изучению тик-

сотропии не соблюдалось и не фиксировалось (например, применялось разрушение структуры системы стандартным способом и какой-либо мешалке). Последующее измерение восстановления структуры также должно проводиться при каком-то определенном градиенте скорости $\dot{\epsilon}_{\text{изм}}$. При этом могут быть применены следующие два метода: 1) $\dot{\epsilon}_{\text{разр}} = \dot{\epsilon}_{\text{изм}}$ и 2) $\dot{\epsilon}_{\text{разр}} \gg \dot{\epsilon}_{\text{изм}}$. Применение обоих методов позволяет достаточно полно исследовать явление тиксотропии и сделать заключение о специфических особенностях структуры исследуемой системы.

Для области малых $\dot{\epsilon}$ вполне надежным методом получения кривых $P(\dot{\epsilon})$, характеризующих важнейшие реологические свойства системы, является метод компенсации, обеспечивающий постоянство $\dot{\epsilon}$ во всем интервале деформаций (4). Для больших $\dot{\epsilon}$ с целью получения таких кривых $P(\dot{\epsilon})$ нами была разработана методика осциллографической записи.

Схема записи напряжения P или угла поворота внутреннего цилиндра φ в методе $\Omega = \text{const}$ (вращение внешнего цилиндра с заданной скоростью) состо-

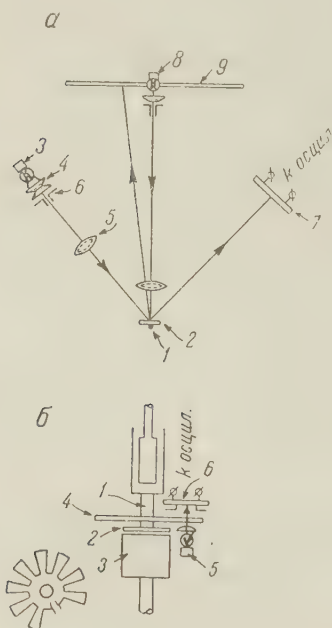


Рис. 1. Схема осциллографической записи кривых $P(\dot{\epsilon})$. а — запись P , б — запись $\dot{\epsilon}$ и ϵ

в следующем (рис. 1а). На ось внутреннего цилиндра 1 укрепляется зеркальце 2, на которое от осветителя 3 через конденсор 4 и фокусирующую линзу 5 падает пучок света прямоугольного сечения

задаваемого щелью 6 на осветителе. От зеркальца пучок света отражается на селеновый фотоэлемент 7, освещаемая площадь которого ограничивается специальной прямоугольной рамкой. Фототок, пропорциональный освещенной площади, подается на шлейф осциллографа. Конструкция прибора обеспечивает измерение разных предельных φ . В данной работе динамометры подбирались так, чтобы было $\varphi \leq 5^\circ$, но в ряде случаев φ составляла $2-3^\circ$, что при предельной деформации $\theta_r = 100-200^\circ$ практически обеспечивало условия $\dot{\epsilon} = \text{const}$. На той же оси цилиндра имеется другое зеркальце, отбрасывающее «зайчик» от второго осветителя 8 на шкалу 9, для визуального отсчета.

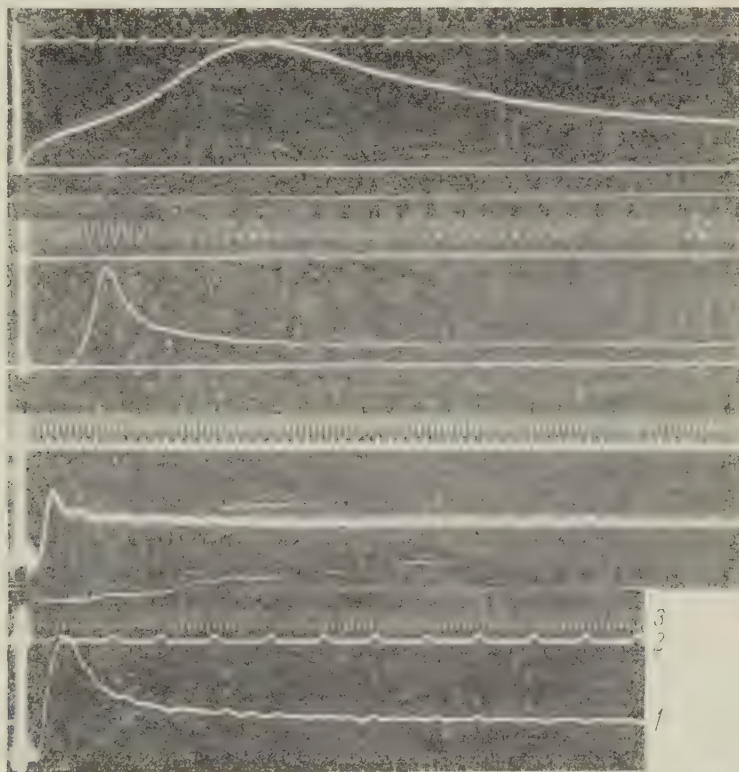


Рис. 2. Осциллограммы для геля нафтената алюминия и типографской краски № 56. 1 — кривые изменения угла закручивания внутреннего цилиндра φ , 2 — запись угла поворота внешнего цилиндра θ и 3 — запись времени τ
 $a - \dot{\epsilon} = 1,45$, $b - \dot{\epsilon} = 490,2$, $c - \dot{\epsilon} = 152$, $d - \dot{\epsilon} = 34,3 \text{ сек}^{-1}$

Особое значение имеет одновременная запись на пленку не только φ (т. е. P), но и угла поворота внешнего цилиндра θ , т. е. деформации ϵ и скорости деформации $\dot{\epsilon}$. Запись ϵ осуществляется следующим образом. На ось цилиндров 1 (рис. 1б) насажен диск 4, жестко связанный с крышкой 2 магнитной муфты 3. Диск имеет узкие радиальные прорезы через каждые 20° , под которыми помещается осветитель 5. Над прорезями установлен фотоэлемент 6, фототок которого подается на шлейф осциллографа. Угол θ записывается в виде пиков на пленке. Например, $\epsilon = \epsilon_r$ отсчитывается по числу пиков до $P = P_r$ кривой $P(\epsilon)$. Одновременная запись τ в виде синусоиды позволяет вычислить и $\dot{\epsilon}$ (рис. 2).

Применение этой методики к 2% гелю нафтената алюминия (заводская опытная партия № 24 (4)) в вазелиновом масле позволило выявить ряд новых особенностей тиксотропии в области средних и повышенных $\dot{\epsilon}$.

На рис. 3а показаны для примера кривые $P_r(\tau_{отд})$ и $P_s(\tau_{отд})$ для трех $\dot{\epsilon}_{изм}$, характеризующие восстановление структуры системы после ее разрушения при $\dot{\epsilon}_{разр} = \dot{\epsilon}_{изм}$ (метод I).

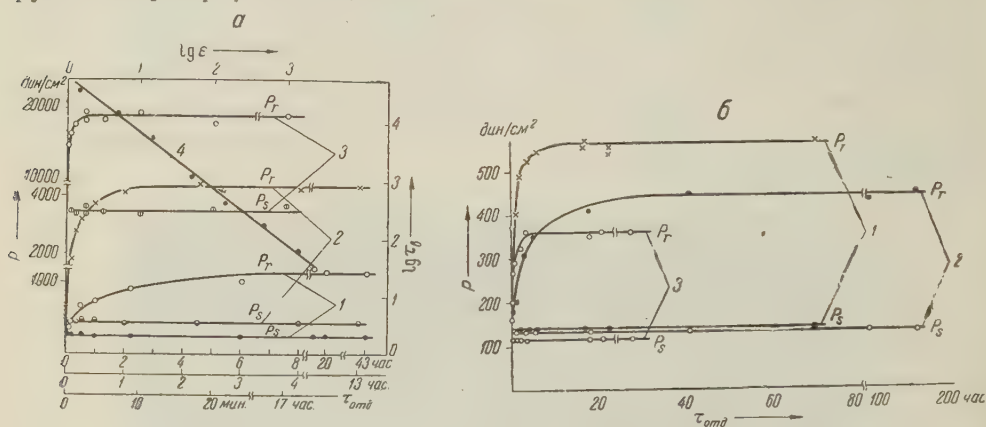


Рис. 3. Кинетика тиксотропного упрочнения. а — при $\dot{\epsilon} = 1,45 \text{ сек}^{-1}$ (1), $\dot{\epsilon} = 14,51 \text{ сек}^{-1}$ (2) и $\dot{\epsilon} = 490,2 \text{ сек}^{-1}$ (3), 4 — $\lg \tau_b = f(\lg \dot{\epsilon})$; б — $\dot{\epsilon} = 1,45 \text{ сек}^{-1}$ (см. объяснение в тексте)

Опыты проводились следующим образом^{*}(1). Полностью восстановленная система деформировалась с заданным $\dot{\epsilon}$ и доводилась до $P = P_s$. После этого системе давался отдых в течение времени $\tau_{отд}$ и измерение повторялось при том же $\dot{\epsilon}_{изм} = \dot{\epsilon}_{разр}$. Из кривых рис. 3а видно, что с возрастанием $\dot{\epsilon}$ предельная наибольшая величина $\Delta P = P_r - P_s$, характеризующая тиксотропный эффект при каждом значении $\dot{\epsilon}$, сильно растет. Однако с ростом $\dot{\epsilon}$ время полного восстановления τ_b (время выхода P_r на горизонтальный участок кривой) падает, следовательно, скорость тиксотропного восстановления растет. Например, при переходе от $\dot{\epsilon} = 1,45 \text{ сек}^{-1}$ к $\dot{\epsilon} = 1450 \text{ сек}^{-1}$ τ_b уменьшается с 10 час. до 1 мин. В логарифмических координатах зависимость τ_b от $\dot{\epsilon}$ оказывается линейной (рис. 3 а).

Этот результат приводит к следующим выводам:

1. Прочность структуры P_r при разных $\dot{\epsilon}_{разр} = \dot{\epsilon}_{изм}$ определяется разными элементами структуры, отличающимися скоростью их восстановления.

2. Элементы структуры, обеспечивающие P_r при меньшем $\dot{\epsilon}$, не определяют P_r при большем $\dot{\epsilon}$. Это, однако, не связано с необратимым разрушением структуры при большем $\dot{\epsilon}$. Последнее подтверждается совпадением величин τ_b (10 час.), полученных при одном и том же $\dot{\epsilon}_{разр} = \dot{\epsilon}_{изм} = 1,45 \text{ сек}^{-1}$ в двух опытах (кривая 1 рис. 3а и кривая 1 рис. 3б), т. е. до и после измерения при всех $\dot{\epsilon}$, указанных на рис. 3а (кривая 1 рис. 3б получена для длительно восстанавливавшейся структуры после предыдущих воздействий на систему). Можно предположить, что более быстрое восстановление структуры при больших $\dot{\epsilon}$ связано с тем, что медленно восстанавливающаяся часть структуры разрушается в течение роста P до $P = P_r$.

3. Состояния структуры, отвечающие τ_b при различных $\dot{\epsilon}$ не тождественны, несмотря на достижение полного восстановления структуры по P_r .

Кроме рассмотренного обратимого разрушения структуры в данной системе может иметь место и необратимое разрушение структуры. Такое разрушение обнаруживается по понижению значений P_r и P_s , измеренных при малом $\dot{\epsilon} = 1,45 \text{ сек}^{-1}$ до и после воздействия на систему большого

* Радиусы цилиндров: внешний $R_2 = 1,500 \text{ см}$, внутренний $R_1 = 1,402 \text{ см}$.

градиента скорости $\dot{\epsilon}$ (кривая 1 рис. 3а и кривая 1 рис. 3б, а также кривые 1 и 2* рис. 3б). В этом отношении можно провести аналогию с представлениями о конденсационной и диспергационной структурах в твердопластичных системах⁽³⁾.

Необратимое разрушение структуры может иметь место и в результате старения системы, что проявляется в понижении P_r и P_s на кривой 3 рис. 3б, полученной методом I через время старения $\tau_{ст} \approx 1$ месяц по сравнению с кривой 2 рис. 3б. Малое значение τ_b связано в основном с применением метода I.

Интересна зависимость величины деформации ϵ_r , определяемой по максимуму напряжения P_r , кривой $P(\epsilon)$ при изменении $\dot{\epsilon}$ (рис. 4). Уже при тех малых $\dot{\epsilon}$, при которых на кривой $P(\epsilon)$ появляется максимум P_r , величина ϵ_r оказывается наибольшей $\sim 6200\%$ (усредненная величина). Она остается постоянной в некотором интервале $\dot{\epsilon}$ (или P_r), но далее, начиная со сравнительно малого $\dot{\epsilon} = 1,45 \text{ сек}^{-1}$, заметно снижается. При изменении $\dot{\epsilon}$ от $1,45 \text{ сек}^{-1}$ до 1450 сек^{-1} ϵ_r уменьшается примерно в 2 раза. Разрывная деформация ϵ_r может включать упругую, высокоэластическую и необратимую пластическую деформацию. Возрастание $\dot{\epsilon}$ может приводить к уменьшению пластической деформации, вследствие ослабления релаксации. При достаточно больших $\dot{\epsilon}$ может уменьшаться и высокоэластическая деформация вследствие того, что клубкообразно-свернутые частицы не будут успевать разворачиваться из-за влияния вязкости последействия и будут разрываться как бы преждевременно. Можно предположить, что наблюдаемое снижение ϵ_r идет при малых $\dot{\epsilon}$, в основном, за счет уменьшения необратимой деформации, при наибольших же $\dot{\epsilon}$ становится преобладающим второй механизм. Затруднение разворачивания клубков, вероятно, может иметь место для каждой высокоэластической системы, но значения $\dot{\epsilon}$, соответствующие снижению ϵ_r по этой причине, будут тем выше, чем подвижнее элементы структуры и чем меньше вязкость последействия η_t .

Было также отмечено, что разрывная деформация ϵ_r снижается и при возрастании P_r при тиксотропном восстановлении структуры (например, при $\dot{\epsilon} = 1,45 \text{ сек}^{-1}$ с 7300% до 5400%).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, 95, 595 (1954). ² А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина, Колл. журн., 19, 232 (1957). ³ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, 223 (1948). ⁴ А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина, Колл. журн., 17, 471 (1955); А. А. Трапезников, Колл. журн., 18, 295 (1956).

* Кривая 2 рис. 3б получена указанным выше методом II, в условиях, когда $\dot{\epsilon}_{разр} = 1450 \text{ сек}^{-1} \gg \dot{\epsilon}_{нзм} = 1,45 \text{ сек}^{-1}$. При этом структура системы разрушалась (при $\epsilon_{разр}$) перед каждым $\tau_{отд}$. Особенность этого метода измерения тиксотропии в отличие от метода I проявляется в увеличении τ с 10 час. до 40 час.

А. А. КАРЦЕВ и А. И. СЛАДКОВ

ОРГАНИЧЕСКИЙ ФОСФОР В НЕФТЯХ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 9 X 1957)

Фосфор в нефтях определялся неоднократно (¹⁻⁵ и др.), но определения проводились в нефтяной золе, где безусловно могут присутствовать фосфаты, находящиеся в нефти в виде механических примесей. Поэтому вопрос о наличии в нефти органических соединений фосфора не был решен.

Ч. Пальмер в 1922 г. сообщал об определении им фосфора в количестве 0,01% в двух калифорнийских нефтях, но производились ли определения в золе или в нефти, неизвестно (⁶). Возможно, что Пальмер определял фосфор в сырой нефти; но и в этом случае, поскольку фосфаты не удалялись, наличие органических соединений фосфора не могло быть установлено.

В. И. Вернадский указывал, что наличие фосфора в нефти служит доказательством биогенного происхождения нефтей. По нашему мнению это положение должно быть отнесено лишь к наличию в нефти органического фосфора.

Для выделения фосфора, входящего в состав органических соединений, нами производилось определение фосфора в дистиллятных фракциях нефти.

Было исследовано 4 образца нефтей, из них два высокосернистых и два малосернистых (были сделаны определения общей серы): нафталанская

лечебная нефть (Западный Азербайджан, майкопская свита), прасковейская нефть (северо-восточный Кавказ, палеоген), туймазинская нефть (Башкирия, девон), нефть месторождения Кучово (Албания, миоцен).

Определения содержания фосфора производились отдельно для сырых нефтей и для дистиллятной части, отогнанной до 180° (в кубе) при давлении 1 мм рт. ст. Образец весом 50—100 г помещался в автоклав

из нержавеющей стали емкостью 1 л и окислялся избытком 60% HNO₃, порциями, при 250—280° (под давлением); отфильтровывались органические кислоты, проводилась осторожно нейтрализация до слабощелочной реакции, затем упаривание до сухого остатка. В остатке по методике, описанной в (⁸), определялся ион PO₄.

Как следует из данных табл. 1, во всех исследованных нефтях обнаружен дистиллятный фосфор. Так как фосфаты безусловно не могут попадать в дистиллят, а другие неорганические соединения фосфора в природе неизвестны, то фосфор, определяемый в дистилляте, несомненно принадлежит органическим соединениям.

Таким образом, по-видимому впервые, обнаружено присутствие органического фосфора в нефтях.

Заслуживают внимания соотношения между дистиллятным и общим фосфором, а также между содержанием фосфора и серы в исследованных нефтях.

Таблица 1

Нефть	Р, мг на 100 г нефти		S, %
	общего	дистилл.	
Прасковейская	3,0	1,6	0,35
Нафталанская	3,9	0,7	1,20
Туймазинская	5,2	0,7	1,6
Албанская	9,8	0,8	2,86

Прежде всего, надо отметить, что если дистиллятный фосфор должен полностью иметь органический характер, то остаточный фосфор может иметь как органический, так и минеральный характер (фосфаты).

Данные табл. 1 показывают, во-первых, что соотношения между общим и дистиллятным фосфором резко различны для разных нефтей: в нафталанской нефти перегоняется большая часть (более 75%) фосфора, а в албанской лишь около 8%. Во-вторых, содержание дистиллятного фосфора примерно одного порядка, тогда как содержание общего фосфора весьма различно в разных нефтях.

При сравнении содержания фосфора и серы видно, что большие количества общего фосфора присущи высокосернистым нефтям. Дистиллятный фосфор не обнаруживает никакой связи с сернистостью.

Намечающаяся связь содержания общего фосфора с содержанием общей серы при отсутствии подобной связи для дистиллятного фосфора позволяет высказать некоторые соображения о генезисе фосфора в нефтях, а также о природе органических соединений фосфора в нефтях.

В настоящее время принимается, что основная часть серы в высокосернистых нефтях имеет вторичное происхождение и попадает в нефть в результате восстановления сульфатов⁽⁹⁾. Большинство исследователей признается, что в процессе вторичного осернения нефтей принимают участие микроорганизмы. Повышенное содержание в высокосернистых нефтях общего фосфора свидетельствует, по-видимому, о том, что процесс осернения нефтей сопровождается внедрением в них также некоторого количества фосфора. Поскольку нет оснований считать, что при осернении нефтей происходит внедрение в нефть фосфатных минералов, за значительной частью этого вторичного фосфора следует признать органический характер. Источником этой части фосфора могут служить микроорганизмы.

В то же время тот факт, что между сернистостью нефти и содержанием фосфора дистиллятного не замечается связи, указывает на независимость дистиллятного фосфора от вторичных микробиологических процессов, следовательно на его первичный характер. Дистиллятный фосфор в нефтях поэтому можно считать унаследованным от исходных нефтеобразующих организмов.

Наличие в нефтях первичного органического фосфора представляет еще одно существенное доказательство их биогенной природы.

Из полученных данных следует также, что вторичный фосфор в нефтях представлен более стойкими соединениями, так как увеличение общего фосфора не сопровождается увеличением фосфора дистиллятного.

О химической природе органических соединений фосфора в нефтях на основании полученных данных можно сказать лишь немного: исходя из стойкости химических связей фосфора можно считать, что в дистилляте могут присутствовать соединения, имеющие связи $P-C$, $P-H$, $P-S$ и др.

Поступило
4 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Thiele, Chem. Zs., 26, 896 (1902). ² H. Benignus, Petroleum, 5, 456 (1914). ³ A. Dunstan, J. Inst. Petrol. Technol., 10, № 41 (1923). ⁴ W. H. Thomas, J. Inst. Petrol. Technol., 10, № 216 (1925). ⁵ W. Shiery, Ind. and Eng. Chem., 23, № 10 (1931). ⁶ Ch. Palmer, Econ. Geol., 17, № 5 (1922). ⁷ В. И. Вернадский, Избр. соч., 1, Изд. АН СССР, 1954. ⁸ P. Gerhardt, G. Dyroff, Anal. Chem., 28, № 11 (1956). ⁹ А. А. Карцев, Геол. нефти, № 2 (1957).

М. Н. БАРАНОВ

ОБМЕН НЕКОТОРЫХ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ СЛОЯХ КОРЫ БОЛЬШИХ ПОЛУШАРИЙ БЕЛЫХ КРЫС

(Представлено академиком К. М. Быковым 19 IX 1957)

В последние годы послойное изучение коры больших полушарий стало одним из объектов количественной гистохимии (¹⁻³). Так, Лоури с сотр. исследовали распределение по слоям ряда относительно стабильных веществ, в частности фосфолипидов, фосфора кислоторастворимой фракции и суммарного фосфора неорганических фосфатов и фосфокреатина с примесью лабильного фосфора АТФ (⁴).

В задачу настоящей работы входило раздельное определение в различных слоях коры мозга содержания и удельной активности неорганического фосфора и таких легко распадающихся соединений, как фосфокреатин и АТФ, а также фосфолипидов.

Методика. Белым крысам весом 250—280 г вводили радиоактивный фосфор из расчета 1,5 μ Си на 1 г живого веса. Через 17 час. животное замораживали в жидком кислороде. При анализе кислоторастворимой фракции замороженный головной мозг фиксировали 30 мин. в охлажденной смеси ацетона с этанолом (4 : 1). Такая фиксация, не изменявшая веса ткани, позволяла предотвратить распад лабильных



Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма типичного строения коры больших полушарий белых крыс по (⁴). Слой: 1 — молекулярный, 2—3—наружных пирамид, 4 — внутренний зернистый, 5 — внутренних пирамид, 6 — полиморфный: а — наружный полуслой, б — внутренний полуслой

фосфорных соединений при последующем приготовлении срезов. Большие полушария, не вынимая из смеси, разделяли по зонам коры, согласно диаграмме, приведенной у Попа (²).

Для послойного изучения каждой из зон готовилось на замораживающем микротоме четыре среза, толщиной 0,45 мм каждый — начиная от поверхности мозга. При этом срезалась исключительно кора, и как правило — полностью; только IV срез зрительной зоны включал и белое вещество. Из диаграмм разрезов коры, построенных Сюгита (⁴), легко установить, из каких слоев коры состоит каждый исследуемый срез, поскольку известны его толщина и удаленность от поверхности. Типичное расслоение коры больших полушарий представлено на рис. 1. Как видно, для него характерно то, что 2-й слой не отделяется от 3-го, а внутренние слои (5-й и 6-й) очень широки.

Каждый срез (2—4 мг ткани) быстро взвешивался на торзионных весах (со шкалой на 10 мг) и экстрагировался 2,5% CCl_3COOH . Неорганический фосфор в виде фосфорно-молибденовых кислот экстрагировался из центрифугата в изобутанол по методу Беренблума и Чейна (⁶) в модификации Кирка (⁶) для микроопределений. В водной фазе гидролизовался сначала фосфокреатин (при 22°, в 0,5N H_2SO_4 , 40 мин.); образовавшийся фосфор переходил в фосфорно-молибденовую кислоту и в таком виде экстрагировался

в изобутанол. Затем отщеплялся лабильный фосфор от АТФ (при 100°, в 1N H₂SO₄, в течение 7 мин.) и также экстрагировался из водного раствора.

Для количественного определения фосфора к изобутаноловым экстрактам добавлялся вместе с кислым этанолом водный раствор SnCl₂ (7). Интенсивность окраски проб определялась при помощи микроколориметра КОЛ-52. Для определения их радиоактивности использовался торцовый счетчик.

В отдельной серии из 10 опытов исследовались фосфолипиды. Выделение липидов из ткани производилось смесью хлороформа с метанолом по методу Фольча и др. (8) с небольшими изменениями, связанными в основном с

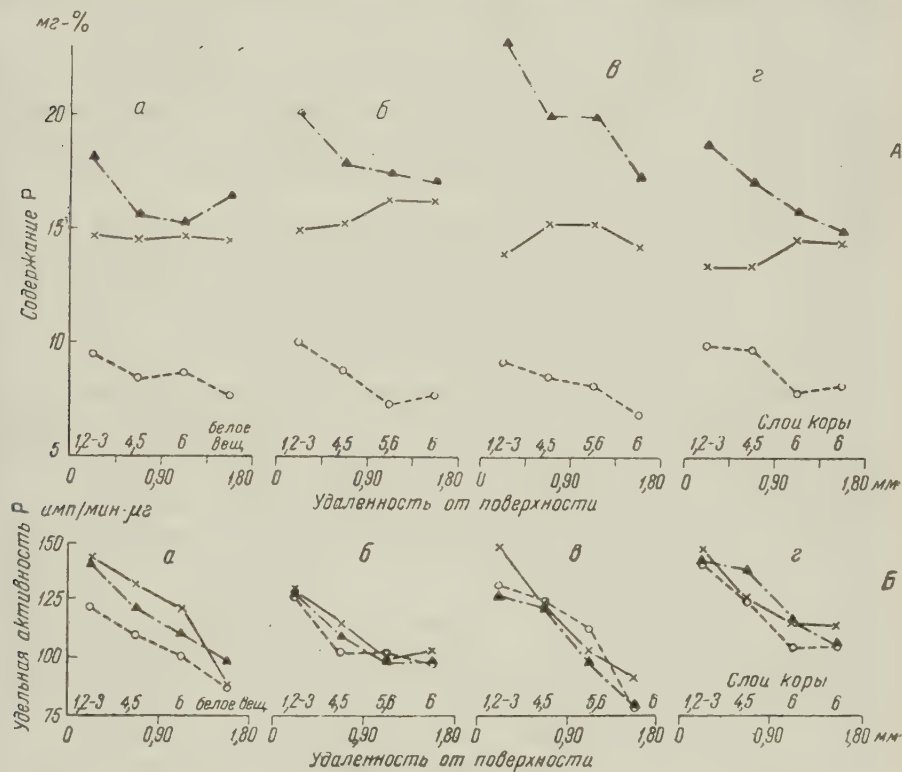


Рис. 2. Содержание (А) и удельная активность (Б) неорганического фосфора, фосфокреатина и АТФ в слоях коры по зонам: а — зрительная, б — сомато-сенсорная, в — двигательная, г — слуховая. Крестики — неорганический фосфор, кружочки — фосфокреатин, треугольники — АТФ

условиями микроанализа. Минерализация проб осуществлялась сжиганием со смесью серной и азотной кислот. Ткань после удаления липидов обрабатывалась 2,5% CCl₃COOH, и трихлоруксусный экстракт шел на определение неорганического фосфора. Неорганический фосфор в данном случае определялся в сумме с фосфором фосфокреатина и АТФ, поскольку меры для предотвращения их посмертного распада не принимались (животное обезглавливалось, и мозг извлекался из черепной коробки). В этой серии опытов для количественного определения фосфора в изобутаноловом экстракте использовался ФЭК-М.

Результаты опытов. Результаты анализа кислоторастворимой фракции приведены на рис. 2 А и Б. Каждая точка на графиках представляет среднее из 6—7 опытов. Хотя результаты отдельных опытов часто довольно значительно отличались по абсолютным величинам, различия между слоями, отмеченные ниже, повторяются, как правило, от опыта к опыту. Это позволило нам ограничиться указанным числом опытов.

Из рис. 2 следует, что во всех зонах коры содержание исследованных соединений в среднем одинаково, за исключением двигательной зоны, где содержание АТФ несколько выше. Содержание макроэргических соединений (АТФ и фосфокреатина) во внутренних слоях примерно на 7 мг%, т. е. на 30%, ниже, чем в наружных. В зрительной зоне эта разница меньше; в ее белом веществе отмечается относительно высокое содержание указанных соединений. По мере удаления от поверхности наряду с уменьшением содержания фосфокреатина в ряде случаев наблюдается некоторая тенденция к увеличению содержания неорганического фосфора. Таким образом, полученные нами результаты согласуются с данными Лоури и сотр. ⁽¹⁾ о стабильности величины содержания неорганического фосфора в сумме с фосфокреатином в отдельных слоях коры больших полушарий.

Как видно из рис. 2, удельные активности неорганического фосфора, фосфокреатина и АТФ в каждом из изученных слоев коры практически равны между собой. Этот факт объясняется тем, что все три исследованных соединения связаны быстро протекающими обменными реакциями ^(9, 10). Средний уровень удельной активности исследованных соединений приблизительно одинаков во всех зонах.

Наружные слои ⁽¹⁻⁴⁾ всех зон коры, анализированные нами в целом (I срез), характеризуются наивысшей величиной удельных активностей. В двигательной зоне во внутренних слоях наблюдается падение удельных активностей, отсутствующее в сомато-сенсорной и слуховой зонах. Аналогичное падение отмечается при переходе от серого вещества к белому в зрительной зоне.

В целом можно сказать, что кора больших полушарий характеризуется уменьшением величин удельной активности неорганического фосфора, фосфокреатина и АТФ по мере удаления слоев от поверхности в глубину.

Контрольные опыты показали, что разница в примеси крови между слоями коры больших полушарий не велика. Об этом говорит тот факт, что через 3 мин. после внутрибрюшинного введения меченого фосфора, когда из-за медленного проникновения фосфора в мозговую ткань ее радиоактивность определяется, главным образом, примесью активной крови, радиоактивность наружных слоев коры выше, чем внутренних, в среднем лишь на 16%. Такая разница в примеси крови не может явиться причиной большей удельной активности АТФ и неорганического фосфора в наружных слоях.

Данные, полученные при исследовании фосфолипидов в различных слоях коры больших полушарий, приведены в табл. 1. Из нее видно, что как по содержанию, так и по относительной удельной активности фосфолипидов* зоны различаются незначительно. В обеих зонах во II срезе, а в двигательной зоне и в III срезе, включающих 5-й слой коры, содержание фосфолипидов ниже, чем в других слоях, но зато относительная удельная активность их более высокая.

Обсуждение результатов. Обнаруженная разница между слоями коры в отношении величины удельной активности неорганического фосфора, АТФ и фосфокреатина, видимо, говорит о том, что фосфор проникает из крови в ткань мозга более интенсивно в наружных слоях, чем во внутренних. Слои коры различаются между собой также и по содержанию макроэргических соединений и фосфолипидов и по интенсивности обновления последних.

Наружные слои всех исследованных зон характеризуются наиболее высоким содержанием макроэргических соединений. Это те слои, в которых сосредоточена основная масса дендритов и их окончаний, обладающих, как уже отмечалось Лоури и сотр. ⁽¹⁾, очень интенсивным обменом. Интересно, что по содержанию и скорости обновления фосфолипидов эти слои мало отличаются от сильно миелинизированных слоев коры (6-го).

* Отношение удельной активности фосфолипидов к удельной активности неорганического фосфора (характеризует скорость их обновления).

Таблица 1

Сравнение фосфолипидов различных слоев коры

№ среза	Двигательная зона				Слуховая зона			
	Отн. уд. активн., %		Содержание Р, мг-%		Отн. уд. активн., %		Содержание Р, мг-%	
	$M \pm m$	достоверность различия со срезами	$M \pm m$	достоверность различия со срезами	$M \pm m$	достоверность различия со срезами	$M \pm m$	достоверность различия со срезами
I	11,3±0,9	II и III ($t > 2$)	165±8		11,3±0,7	II ($t > 2$)	172±6	
II	14,4±0,9	I ($t > 2$)	159±9	IV ($t > 2$)	14,0±0,7	I ($t > 2$)	169±2	
III	15,1±1,5	VI ($t > 3$)	147±8	IV ($t > 3$)	12,4±0,9	II ($t > 3$)	170±5	IV ($t > 3$)
IV	10,7±0,7	I и IV ($t > 2$)	180±4	II ($t > 2$)	10,0±0,5	II ($t > 3$)	187±5	II ($t > 3$)
		III ($t > 2$)		III ($t > 3$)		III ($t > 2$)		III ($t > 2$)

* $t = \frac{M_1 - M_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}$, если $t > 2$ — различие доказано; если $t > 3$ — различие условно доказано.

Слои, содержащие тела пирамидных клеток (5-й), превосходят как наружные, так и 6-й слой по скорости обновления фосфолипидов. Видимо, это следует объяснить тем, что фракция фосфолипидов, находящаяся в клетках, характеризуется наиболее энергичным обменом.

Миэлинизированный слой (6-й) всех зон имеет относительно высокий уровень как содержания, так и удельной активности макроэргических соединений. Это подтверждает имеющиеся в литературе данные ⁽¹⁾ об интенсивном обмене в миэлинизированных слоях коры.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. H. Lowry, N. R. Roberts, J. Biol. Chem., 207, 1, 39 (1954). ² A. Pope, J. Neuropathol. and Exp. Neurol., 14, 1, 39 (1955). ³ E. Robins, D. E. Smith, K. M. Eyd t, R. E. McCaman, J. Neurochem., 1, 168 (1956). ⁴ N. Sugita, J. Compar Neurol., 28, 3, 511 (1917). ⁵ J. Berenblum, E. Chain, Biochem. J., 32, 2, 295 (1938). ⁶ П. Кирк, Количественный ультрамикрoанализ, 1952, стр. 309. ⁷ J. Folch, L. A. Scoll i et al., J. Biol. Chem., 191, 2, 833 (1951). ⁸ I. B. Martin, D. M. Doty, Anal. Chem., 21, 8, 965 (1949). ⁹ I. R. Klein, N. S. Olsen, J. Biol. Chem., 167, 3, 747 (1947). ¹⁰ Г. Е. Владимиров, Л. Н. Рубель, ДАН, 96, № 5, 1021 (1954).

Н. Б. ЧЕРНЯК

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ И ГЛИКОЛИТИЧЕСКОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ В ЛЕЙКОЦИТАХ

(Представлено академиком А. И. Опарным 7 VIII 1957)

До настоящего времени тип обмена веществ лейкоцитов окончательно не установлен. В литературе по этому поводу существуют противоположные точки зрения: одни авторы отмечают, что основной путь обмена лейкоцитов осуществляется за счет окислительных процессов ⁽¹⁾, другие приходят к заключению об основной роли гликолиза ⁽²⁾.

Установлено, что лейкоциты потребляют кислород и гликолизуют, причем гликолиз протекает как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Обнаружено также ^(3, 4), что характерной особенностью лейкоцитов является угнетение дыхания при добавлении глюкозы. Эта особенность (обратный пастеровский эффект) присуща злокачественным опухолям ⁽⁵⁾ и некоторым другим тканям.

Выяснение основного пути энергетического обмена лейкоцитов представляется существенным для понимания химических процессов, лежащих в основе жизнедеятельности этих клеток. Решение этого вопроса позволило бы также рационально подойти к изысканию наиболее благоприятных условий для сохранения лейкоцитов вне организма в жизнеспособном состоянии. Проблема консервирования лейкоцитов возникла в последнее время в связи с применением взвеси лейкоцитов для переливания при лейкопении и других состояниях ⁽⁶⁾.

Процесс сопряженного фосфорилирования в лейкоцитах исследовался в настоящей работе при применении радиоактивного изотопа фосфора (P^{32}).

Ранее было обнаружено включение P^{32} в состав АТФ лейкоцитов при инкубации в атмосфере кислорода ⁽³⁾. Однако наличие аэробного гликолиза в лейкоцитах, основное количество которых составляли сегментоядерные нейтрофилы, не позволяло с достаточной достоверностью судить, за счет какого процесса происходит новообразование АТФ. Включение P^{32} в состав АТФ лейкоцитов обнаружено также в анаэробных условиях ⁽⁴⁾. Для суждения о соотношении процессов дыхания, анаэробного и аэробного гликолиза в лейкоцитах необходимо сопоставление величины ресинтеза и скорости обновления АТФ для каждого из указанных процессов.

С этой целью была поставлена серия исследований с применением яда, выключающего гликолиз — моноiodуксусной кислоты (JAc), и цианида — яда, подавляющего дыхание.

Опыты проводились на лейкоцитах, выделенных из крови доноров, заготовленной при применении катионообменной смолы ⁽⁷⁾. Исследовалась взвесь лейкоцитов в плазме с добавлением фосфатного буфера и P^{32} . Конечная концентрация добавленной к взвеси лейкоцитов глюкозы и ятарной кислоты составляла 0,011 моля, АТФ 0,0013—0,0039 моля, $MgCl_2$ 0,0013 моля.

JAc применялась в концентрации $8 \cdot 10^{-4}$ мол., полностью угнетающей гликолиз; цианид в концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ мол. вызывал неполное

угнетение дыхания; поэтому в ряде опытов ставились дополнительные пробы, подвергавшиеся инкубации в атмосфере азота.

Инкубация продолжалась 30—40 мин. при 37°. Определялось потребление кислорода в аппарате Варбурга, содержание молочной кислоты (с *p*-оксидифенилом), содержание и радиоактивность неорганического фосфата и легкогидролизуемого фосфора АТФ. АТФ отделялась от неорганического фосфата из трихлоруксусного центрифугата адсорбцией на древесном угле ⁽⁸⁾.

Опыты ставились на цельных лейкоцитах и гомогенатах. В одной части опытов на цельных лейкоцитах определялось суммарное содержание и общая активность как внутриклеточной, так и внеклеточной АТФ и неорганического фосфата, в другой — их внутриклеточное содержание. Для этого клетки отделялись от суспензионной среды центрифугированием, промывались, надосадочная жидкость отбрасывалась, и в безбелковом центрифугате клеток проводилось определение АТФ и неорганического фосфата указанным выше методом. Постановка таких опытов позволяла учитывать влияние ядов на проницаемость клеточной поверхности для фосфата. Во всех опытах количество потребленного кислорода и образовавшейся молочной кислоты, содержание АТФ, неорганического фосфата и активность этих фракций учитывались за указанное время инкубации. Результаты рассчитаны на 1 мл лейкоцитов.

Таблица 1

Дыхание, гликолиз и сопряженное фосфорилирование в лейкоцитах и гомогенатах лейкоцитов

	Добавки к пробам и условия инкубации					
	Опыт № 1			Опыт № 2		
	начальные значения (лейкоциты)	после 40-мин. инкубации		начальные значения (гомогенат)	после 40-мин. инкубации	
		янтари. кисл., JAC, O ₂	глюкоза, NaCN, O ₂		янтари. кисл., JAC, O ₂	глюкоза, NaCN, O ₂
Потребление O ₂ , р.л	—	575	177	—	431	164
Гликолиз (прирост молочной кислоты, мг)	13,5	0	1,7	7,4	0	2,6
Неорганический P, мг	25,6	26,1	26,1	26,2	26,2	27,1
уд. активн.	304	317	292	451	501	460
Легкогидролиз. P (АТФ+АДФ, мг)	1,34	0,32	0,38	1,93	1,18	1,23
уд. активн.	6	40	53	7	228	271
относит. уд. активн., %	2	13	18	1,5	46	59

В опытах со взвесью цельных лейкоцитов и гомогенатами лейкоцитов (табл. 1) обнаружено различие в величине относительной удельной активности АТФ (отношение удельной активности АТФ к удельной активности неорганического фосфата) в зависимости от угнетения гликолиза или дыхания. В пробах с цианидом при значительном подавлении дыхания процесс сопряженного фосфорилирования протекает с большей интенсивностью, чем в пробах с JAC, несмотря на наличие субстрата дыхания и энергичное потребление кислорода.

Наиболее показательны результаты опытов с определением внутриклеточной АТФ и неорганического фосфата (табл. 2).

Выключение гликолиза резко снижает скорость оборота АТФ при значительном уменьшении ее содержания. Частичное угнетение дыхания цианидом приводит к меньшему расщеплению АТФ, чем в пробах с JAC, причем обмен АТФ происходит с большей скоростью. В условиях анаэробноза в некоторых опытах наблюдалось обновление всей АТФ, находившейся в клетках, причем величины относительной удельной активности АТФ и АДФ иногда превышали 100%. По-видимому, это связано с тем, что метка в неорга-

Дыхание, гликолиз и сопряженное фосфорилирование в лейкоцитах

	Добавки к пробам и условия инкубации							
	Опыт № 1				Опыт № 2			
	началь- ные значения	после 30-мин. инкубации			началь- ные значе- ния	после 40-мин. инкубации		
		глюкоза, O ₂	глюко- за, JAc, O ₂	глюкоза, NaCN, O ₂		глюко- за, янтарн. кисл., JAc, O ₂	глюкоза, янтарн. кисл., NaCN, O ₂	глюко- за, янтарн. кисл., N ₂
Потребление O ₂ , μ л	—	306	284	123	—	589	210	—
Гликолиз (приrost молочной кислоты, мг)	9,3	5,9	0	5,9	9,2	0	12,4	12,4
Неорганический P внутри- клет., μ г	318	450	544	363	574	376	574	450
уд. активн.	223	237	231	205	644	749	850	675
Легкогидролиз. P (ATФ+АДФ) внутриклет., μ г	181	144	94	109	100	32	61	75
уд. активн.	20	104	83	101	94	266	721	808
относит. уд. активн., %	9	44	36	49	15	36	85	120

ническом фосфате разбавлялась вследствие расщепления во время инкуба-
ции различных органических соединений, содержавших фосфор.

На основании приведенного экспериментального материала можно
сделать вывод, что в лейкоцитах основным путем обмена веществ, приво-
дящим к образованию макроэргических соединений, является гликолиз.
Окислительный обмен в лейкоцитах в этом отношении имеет подчиненное
значение.

Центральный институт
гематологии и переливания крови

Поступило
30 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Н. Любимова, Биохимия, 2, 2, 367 (1937). ² W. Remmle, Acta Haematol., 13, 1, 103 (1955). ³ Н. Б. Черняк, Вопр. мед. хим., 3, 3, 58 (1957). ⁴ И. С. Лунганова, И. Ф. Сейц, В. И. Теодорович, ДАН, 112, № 6, 1082 (1957). ⁵ Н. В. Ельцина, И. Ф. Сейц, ДАН, 77, № 4, 653 (1951). ⁶ А. А. Багдасаров, Ф. Р. Виноград-Финкель и др., Клини. мед., 33, 6, 28 (1955). ⁷ А. А. Багдасаров, Р. А. Рутберг и др., Пробл. гематол. и перелив. крови, 1, 3, 38 (1956). ⁸ R. Gnan, F. Lirpman, J. biol. chem., 201, 1, 235 (1953).

Н. К. БУРГЕЛЯ

О ВОЗРАСТНОМ СООТНОШЕНИИ СИДЕРИТОВЫХ РУД И ДИАБАЗОВ В РАЙОНЕ БАКАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком В. С. Немчиновым 24 VI 1957)

Бакальское месторождение железных руд давно привлекало к себе внимание многих исследователей. Однако несмотря на сравнительно хорошую изученность, многие кардинальные вопросы касающиеся этого месторождения, остались еще не выясненными. К ним, в частности, относится вопрос о возрастном соотношении сидеритовых руд и диабазов.

Полученные за последнее время новые данные по геологии месторождения, а также собранный нами фактический материал позволяют уточнить эти возрастные соотношения.

Л. М. Миропольский⁽²⁾ высказывал мнение о более молодом возрасте диабазов, нежели сидеритов, считая, что под влиянием диабазов произошло превращение сидеритов в турьиты. Еще раньше подобный же взгляд, но в гораздо более осторожной форме, высказал Я. В. Самойлов⁽³⁾, предполагавший, что образование гидрата железа с пониженным содержанием воды (турьита) могло быть вызвано высокой температурой, источником которой, возможно, являлись диабазы.

Позднее А. Н. Заварицкий⁽⁴⁾ доказал, что турьиты обязаны своим происхождением не влиянию контактовых процессов, а поверхностным процессам окисления сидеритов. Вместе с тем, установив природу турьитов, А. Н. Заварицкий пришел к выводу о дорудном возрасте диабазов. Основанием для такого вывода служит, по мнению этого автора, полное отсутствие какого-либо контактового воздействия со стороны диабазов на сидериты (контактовое воздействие должно было выразиться в превращении сидерита в магнетит).

Наши наблюдения над контактами диабазов с сидеритами противоречат выводу, сделанному А. Н. Заварицким.

Фактические данные, которые описываются ниже, относятся к северо-западному склону г. Иркутскан, где породы бакальской рудоносной толщи прорваны крутопадающими дайками диабазов северо-восточного простирания. Наиболее крупная из этих даек проходит по северо-западной границе месторождения «Центральный Иркутскан». Ее мощность достигает 20—25 м. От дайки, по обе ее стороны, отходят во вмещающие боковые породы межпластовые и секущие апофизы.

На восточном контакте диабазов с вмещающими их породами карьерными разработками вскрыт пласт мощностью в 2,5—3 м, представленный в южной своей части бурыми железняками с реликтами полуокисленного сидерита, резко сменяющимися по простиранию к северу безрудными доломитами. Среди этих доломитов встречаются редкие жильные образования вторичного сидерита.

В одном из образований вторичного сидерита, наиболее близко расположенном к контакту с диабазами, мы обнаружили явление замещения последнего магнетитом. Сидерит занимает полость, секущую вмещающие доломиты

в направлении, перпендикулярном к слоистости (рис. 1). Ширина полости в верхней ее части, где она имеет закрытое тупое окончание, достигает 8 см.

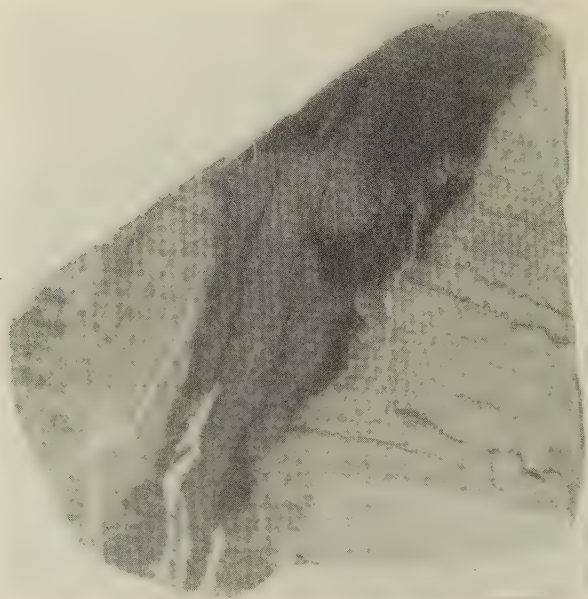


Рис. 1. Жильный сидерит у контакта с диабазами. Верхняя часть жилы, обращенная к контакту с диабазами, замещена магнетитом. Полированный штупф. $\frac{1}{2}$ натуральной величины

Книзу полость постепенно суживается и переходит в узкий канал шириной около 1,5 см, по которому, вероятно, поступал раствор, отлагавший сидерит. Длина полости от подводящего канала до верхней ее стенки составляет около 20 см. Полость с сидеритом изолирована от диабазов слоем доломитов мощностью до 25 см.

Сидерит и замещающий его магнетит располагаются в описываемой полости зонально, причем к нижней половине полости приурочен мономинеральный сидерит, к средней — сидерит, частично замещенный магнетитом, а к верхней — преимущественно магнетит (рис. 2). Эта зональность явно контролируется расстоянием отдельных частей сидерита от контакта с диабазами: ближе к контакту наблюдается почти полное замещение сидерита магнетитом, а с удалением от него — постепенный переход к мономинеральному сидериту (рис. 3).

В результате почти полного замещения сидерита магнетитом около контакта возникла реликтовая структура, которая характеризуется следующими признаками: 1) включениями сидерита среди основной массы магнетита (рис. 3 а), 2) частичным замещением отдельных зерен сидерита по трещинам спайности (рис. 3 б), 3) псевдоморфозами магнетита по сидериту с сохранением следов спайности последнего (рис. 3 а).

В более удаленной от контакта средней части полости процесс замещения сидерита магнетитом получил ограниченное развитие. Магнетит этой зоны, лишь частично замещающий сидерит, образовал тонкий узор, повторяющий контуры зерен и конфигурацию спайности первичного минерала (рис. 3 в).

Описанная зональность распределения магнетита и сидерита, тяготение основной массы магнетита, замещающего сидерит, к контактовой зоне, а также характерные структуры замещения сидерита магнетитом ясно указывают на имевшее место температурное воздействие со стороны диабазов на сидерит.

В Гаевском карьере, на том же северо-западном склоне г. Иркускан, мы наблюдали дайку диабазов, включающую ксенолиты сидеритов. Эта дайка

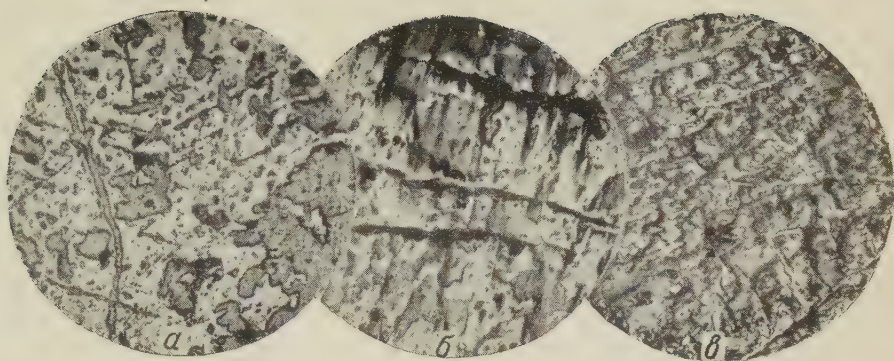
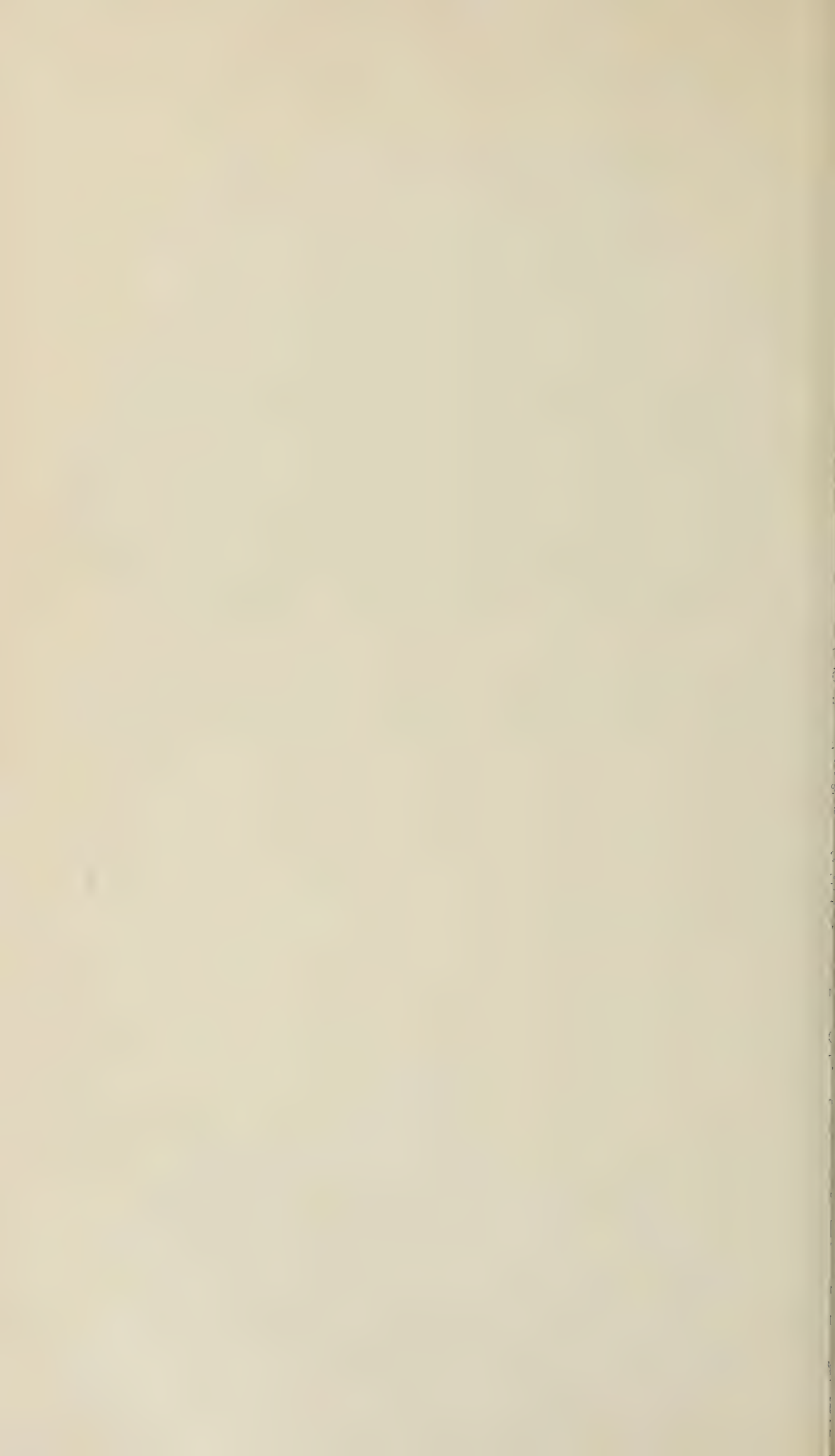


Рис. 3. *а* — псевдоморфозы магнетита (белое) по сидериту (серое); в магнетите видна реликтовая спайность сидерита по ромбоэдру в виде черной штриховки; *б* — реликтовая структура замещения сидерита (серое) магнетитом (белое); *в* — сидерит (серое), частично замещенный по трещинам спайности магнетитом (белое). Везде в отраженном свете.
Увеличение 45×



счет породы верхнебакальского горизонта в широтном направлении. Мощность дайки около 1,5 м. Изучение ее контактов показало отсутствие каких-либо видимых следов воздействия диабазов на вмещающие их сланцы, сиде-

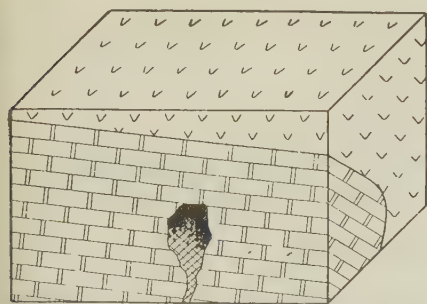


Рис. 2. Схема, показывающая расположение в доломитах полости, заполненной сидеритом и магнетитом. 1 — доломиты, 2 — диабазы, 3 — магнетит, 4 — сидерит частично замещенный магнетитом, 5 — сидерит

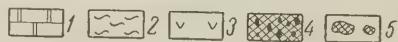
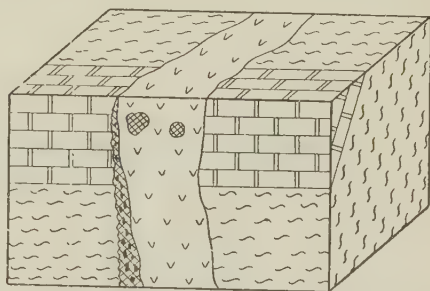


Рис. 4. Схема, показывающая взаимоотношение между дайкой диабазов (включающей ксенолиты сидерита) и вмещающими ее породами. 1—доломиты, 2—сланцы, 3—диабазы, 4 — брекчия, состоящая из обломков сланцев, сцементированных сидеритом, 5 — ксенолиты сидеритов

риты и доломиты. У северного контакта, между диабазами и вмещающими породами, наблюдается узкая зона, заполненная брекчией, состоящей из обломков глинистых сланцев, сцементированных сидеритовым цементом. Видимая ширина этой зоны колеблется от 5 до 10 см.

Диабазы включают изолированные ксенолиты сидеритов. Последние размещены внутри диабазов, на расстоянии 10—20 см от зальбандов дайки (рис. 4). Следует отметить, что ксенолиты, состоящие из обломков близлежащих сидеритов с характерными для верхнебакальского горизонта псевдоморфозами по водорослям, обнаружены не были; это наводит на мысль о том, что при внедрении диабазов захват сидеритовых отторженцев происходил из других, более глубоких рудоносных горизонтов. Поверхность ксенолитов сравнительно гладкая, с закругленными краями. В свежем изломе выявляется массивная текстура и равномерная среднезернистая структура сидерита. Ксенолиты достигают 10—12 см в поперечнике.

Дайку диабазов секут многочисленные тонкие прожилки вторичного крупнозернистого сидерита, доломита и кварца. Все эти прожилки ориентированы преимущественно параллельно зальбандам дайки.

Взаимоотношения только что отмеченных вторичных жильных образований и сидеритовых ксенолитов не вызывают никакого сомнения в самостоятельном раздельном генетическом характере тех и других.

На основании изложенных фактических данных нельзя не прийти к выводу о том, что в районе Бакальского месторождения сидеритовые руды являются более древними образованиями, нежели диабазы.

Этот вывод находит подтверждение в том, что В. К. Головченко были обнаружены сидеритовые гальки среди зигальгинских конгломератов, которые прорваны диабазами.

Совет по изучению производительных сил
Академии наук СССР

Поступило
22 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Заварицкий. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 13 (№ 2) (1939).
- ² Л. М. Миропольский, Уч. зап. Казанск. унив., в. 1, кн. 2, геология (1931).
- ³ Я. В. Самойлов, Зап. Минерал. общ. (2), ч. 39 (1902).

М. Е. ДОЛУДА

К ЛИТОЛОГИИ ВЕРХНЕВИЗЕЙСКОЙ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТОЙ ТОЛЩИ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ОКРАИНЫ ДОНБАССА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 11 V 1957)

Изучением нижнекаменноугольных отложений Донбасса занимались многие исследователи (⁷⁻⁹, ¹⁵) и др. Однако их внимание было уделено в основном стратиграфии и в меньшей мере литологии этих отложений. В настоящее время ведутся комплексные работы с целью как дальнейшего уточнения стратиграфии (¹, ¹⁸), так и для выяснения условий образования мощной толщи отложений нижнего карбона, промышленная угленосность которой установлена в последние годы.

Детальное литологическое исследование отложений песчано-глинистой толщи верхнего визе в бассейне р. Кальмиус (грабовская (g) и прохоровская (h) зоны унифицированной схемы), проведенное автором в 1954—1956 гг. позволяет выявить особенности осадконакопления, а также установить источники сноса обломочного материала в рассматриваемое время.

Верхневизейская песчано-глинистая толща представлена различными осадочными породами — песчаниками, алевролитами, аргиллитами, реже конгломератами и гравелитами. Встречаются также маломощные прослои известняков.

В составе легкой фракции обломочных пород описываемой толщи преобладают кварц, полевые шпаты и слюды, редко встречается глауконит. Полевые шпаты представлены кислыми плагиоклазами и щелочными полевыми шпатами, среди которых ортоклаз прослеживается чаще микроклина. Последний встречается сравнительно редко. В песчаниках, гравелитах и конгломератах прохоровской зоны большое значение имеют обломки различных горных пород.

Галька конгломератов, конгломератовидных песчаников состоит из наиболее устойчивых пород и минеральных обломков — кварцитовидных песчаников, песчаников, молочно-белого (жильного) кварца, черных кремневых и кремнистых пород — силицитов. Особый интерес представляет галька из кремнистых пород (силицитов). В составе этой гальки под микроскопом, кроме минералов кремнезема, которые являются породообразующими, в незначительном количестве наблюдаются чешуйки серицита, глинистых минералов, пирит, гидроокиси железа и обломки или целые раковины сильно измененных (замещенных вторичными минералами) остатков фауны. Чаще встречаются остатки радиолярий.

По уплощенной (брусковидной) форме и темно-серому цвету гальки из кремнистых пород (силицитов) отличаются от других галек, в том числе и от кремневой гальки. В последней остатки фауны не обнаружены.

Кремнистые породы (силициты) с остатками радиолярий и спикулами губок описаны Н. В. Логвиненко и Н. Д. Решетняком (¹¹) из нижнего карбона юго-западной окраины Донбасса (зона C₇e). Сопоставление силицитов этой зоны с галькой из кремнистых пород, весьма часто встречающейся в конгломератах и гравелитах прохоровской зоны, указывает на их большое сходство, как по минералогическому составу, структурным признакам, так и по остаткам радиолярий. Такое сходство дает основание предполагать, что большая часть галек образовалась, по-видимому, за счет разрушения

Минералогический состав песчаников и алевролитов песчано-глинистой толщи верхнего виле бассейна р. Кальмиус

Т а б л и ц а 1

№ образца	Место взятия образца относитель- но к пластам известняка*	Фракции (в процентах)						Минералы тяжелой фракции (в процентах)																			
		кварц	полевые шпаты	мусковит	хлорит и хлоритиз.	глаукофанит	оолиты горных пород	минералы разупорядоченные	Тяжелая фракция (в %)	рудные		циркон	рутил	брукит	анатаз	турмалин	шпинель	гранат бесцвет.	апатит	сфен	мусковит	биотит	хлорит и хлоритиз.	лепидомелан	гиперстен	минералы, сильно разупорядоченные	
										рудиные	циркон																
198	Под D ₁	60,4	11,6	4,8	—	—	13,3	9,9	0,41	24,3	7,0	6,6	—	—	6,0	6,6	—	—	—	—	21,0	—	6,6	—	—	—	21,9
147	Под C ₂	66,6	3,3	1,2	2,1	—	26,6	—	0,38	35,3	13,3	5,3	—	—	4,0	8,0	0,7	—	—	—	5,3	—	8,7	0,7	—	—	18,7
143	Под C ₃	69,5	12,7	9,1	6,1	—	—	2,6	0,42	15,0	1,0	—	—	—	0,5	17,0	—	—	—	—	19,5	—	33,0	—	—	—	15,0
137	Под C ₃	61,2	8,3	3,3	16,1	—	4,8	1,1	0,51	37,3	4,4	1,1	—	—	3,2	11,1	—	—	—	—	11,1	—	3,2	—	—	—	27,4
127	Под C ₂	83,2	6,5	2,1	0,9	—	6,3	2,5	—	43,0	5,3	2,8	0,7	—	4,8	5,3	—	—	—	—	14,2	—	2,3	—	—	—	30,0
123	Под C ₃	86,0	6,7	0,9	—	—	7,9	2,3	0,73	49,3	6,4	2,1	0,6	—	4,3	5,0	—	—	—	—	2,7	—	—	—	—	—	27,8
121	Под C ₂	60,1	12,3	4,8	12,6	—	—	1,0	0,47	10,1	5,2	4,1	—	—	5,5	0,8	0,4	—	—	—	1,2	—	2,1	—	—	—	27,8
98	Под B ₇	86,5	6,5	—	6,0	—	—	1,2	—	6,3	3,8	2,5	—	—	2,8	—	4,8	—	—	—	—	—	7,7	—	—	—	12,5
86	Под B ₇	88,1	5,8	—	4,9	—	—	1,4	0,60	9,0	10,5	5,6	0,4	—	0,6	—	5,1	—	—	—	—	—	38,3	—	—	—	22,4
63	Под B ₇	90,3	6,1	1,2	3,1	—	—	4,2	0,32	14,2	9,3	7,7	—	—	3,7	—	—	—	—	—	7,0	—	49,1	—	—	—	25,6
59	Под B ₇	78,8	9,7	2,9	4,2	—	—	4,2	0,12	21,0	12,0	9,1	2,5	—	4,8	—	0,8	—	—	—	2,3	—	56,6	7,5	—	—	2,9
55/16	Под B ₇	90,5	2,6	—	—	—	—	6,9	0,09	21,8	3,4	3,9	—	—	5,9	—	—	—	—	—	5,8	—	27,3	2,5	—	—	27,7
55/2	Под B ₇	87,3	4,5	0,7	1,3	—	3,2	3,0	0,08	18,5	3,8	2,5	—	—	13,21	—	—	—	—	—	5,3	—	31,2	—	—	—	10,5
51	Под B ₆	88,1	3,3	0,7	0,4	—	5,3	2,3	0,06	13,5	3,8	2,5	—	—	14,8	—	—	—	—	—	4,4	—	19,8	—	—	—	33,0
6	Под B ₆	90,7	5,1	—	0,2	—	—	4,0	0,06	13,5	4,5	3,5	—	—	3,0	0,5	—	—	—	—	6,0	—	2,3	—	—	—	30,1
		91,3	4,2	—	0,4	—	—	4,1	0,04	32,4	12,9	0,9	—	—	4,2	—	—	—	—	—	5,3	—	36,7	0,3	—	—	30,0
																					5,5	—	19,3	—	—	—	24,8

* Синонимика известняков по данным треста "Артемугеология".

* Синонимика известняков по данным треста „Артемуглегеология“.

кремнистых пород (силицитов) зоны С₁е. Нахождение в конгломератах и гравелитах прохоровской зоны гальки из кремнистых пород с остатками радиоларий свидетельствует о том, что в период их отложения произошел размыв более древних горизонтов нижнего карбона. Нахождение такой гальки, вместе с другими фактами (большая мощность пород, накопившихся за сравнительно непродолжительное время, циклическое строение толщи и др.) указывает на то, что с грабовского времени в Донецком бассейне начали проявляться интенсивные тектонические (колебательные) движения.

Изучение конгломератов и заключенной в гальке фауны несомненно представляет большой интерес для решения вопроса об источнике сноса, и следовательно — характере пород питающей провинции, а также для изучения тектонических движений и палеогеографической обстановки.

В составе тяжелой фракции отложений песчано-глинистой толщи верхнего визе преобладают рудные минералы и слюды. Из акцессорных минералов на первом месте стоят циркон, турмалин, рутил и шпинель, затем следуют апатит, сфен, брукит (см. табл. 1)*. Другие минералы встречаются редко или в виде единичных зерен, а такие минералы, как дистен, силлиманит, ставролит, роговая обманка и др., широко распространенные в породах кристаллического массива, в терригенных отложениях верхнего визе не обнаружены. Гранаты и эпидот встречены в ограниченном числе образцов. Большинство зерен (до 60%) устойчивых минералов имеют полуокатанную и хорошо окатанную форму. Все это свидетельствует о неоднократном переотложении обломочного материала, за счет которого образовались осадки песчано-глинистой толщи верхнего визе бассейна р. Кальмиус.

Весьма интересным для определения источника сноса минералом является шпинель. Количество красно-бурой шпинели — пикотита (показатель преломления в пределах $1,99 < N \leq 2,06$), постепенно увеличиваясь вверх по разрезу толщи, достигает 17% состава тяжелой фракции. Как отмечают А. Г. Бетехтин⁽⁵⁾, А. И. Винчелл⁽⁴⁾, Г. Б. Мильнер⁽¹³⁾ и др., шпинель, в том числе и пикотит, в коренном залегании чаще всего встречается в основных и ультраосновных (оливиновых) породах. Нередко она также присутствует в контактово-метасоматических образованиях среди доломитов и магнетитовых известняков.

Из Приазовского кристаллического массива ультраосновные породы описаны многими авторами^(2, 12, 18). И. С. Усенко⁽¹⁸⁾ среди минералов амфиболитизированного перидотита из Западного Приазовья отмечает в качестве акцессорного минерала также и шпинель. Таким образом, поставщиком шпинели служили главным образом, основные и ультраосновные породы (перидотиты, пироксениты и др.) Приазовского массива, возможно осадочные породы, обогащенные минералами группы шпинели, или контактовые известняки.

Изучение минералогического состава отложений грабовской и прохоровской зон показывает, что эти отложения по распределению в них акцессорных минералов относятся к единой терригенно-минералогической провинции. Относительно высокое содержание полевых шпатов (до 20%) железосодержащих (цветных) слюд указывает на близость источника сноса. Сравнение минералогического состава пород грабовской и прохоровской зон с таковым пород возможной области сноса приводит к выводу, что обломочный материал в конце верхневизейского времени поступал в основном с Приазовского кристаллического массива, хотя и не все минералы, встречающиеся в кристаллических породах Приазовья, наблюдаются в отложениях верхнего визе. Располагавшаяся вблизи области седиментации суша оказывала постоянное то большее, то меньшее влияние на осадконакопление, о чем свидетельствует обилие растительных остатков в обломочных породах и терригенной примеси в известняках. Обломочный материал в пределах

* В табл. 1 приведена только небольшая часть исследованных образцов.

юго-западной окраины Донбасса, возможно, также поступал и с северо-западной части Украинской кристаллической плиты.

Обедненный минералогический состав тяжелой фракции, высокое процентное содержание хорошо окатанных акцессорных и породообразующих минералов, весьма незначительное количество решетчатого микроклина, часто встречающегося в коренных породах Приазовья, наличие в среднезернистых и крупнозернистых песчаниках большого количества (до 20% и более) обломков горных пород осадочного происхождения, а также присутствие в отложениях верхнего визе гальки из кремнистых пород (силицитов) с остатками радиолярий, весьма сходной по минералогическому составу и остаткам фауны с кремнистыми породами зоны C_v^e — все это показывает, что на Приазовском кристаллическом массиве в верхневизейское время размывались в основном осадочные породы, включая и более древние горизонты нижнего карбона и девона, которыми был перекрыт массив. Одновременно, но по-видимому в меньшей мере, подвергались разрушению изверженные и метаморфические породы (граниты, различного рода гнейсы и основные породы), выступавшие на дневную поверхность в отдельных эрозионных желобах. Размывались также и кварцевые жилы, за счет которых образовалась галька из молочно-белого жильного кварца. Галька из кварцитовидных и других песчаников, встречающаяся среди отложений верхнего визе, образовалась, по-видимому, за счет разрушения пород девона.

Почти полное отсутствие шпинели в нижней части песчано-глинистой толщи также согласуется с выводом о том, что на Приазовском кристаллическом массиве в верхневизейское время размывались в основном осадочные породы. По мере воздымания кристаллического массива и все большего разрушения осадочного покрова все больше подвергались размыву и кристаллические породы, в том числе основные и ультраосновные. Об этом также свидетельствует постепенное увеличение содержания полевых шпатов и минералов группы слюд.

Таким образом, южная граница верхневизейского моря, которое то заливало, то оставляло Донецкий бассейн, проходила (в пределах описываемого района) вдоль северного склона Приазовского кристаллического массива, который с конца верхнего визе начал служить областью сноса. Особенности площадного распределения карбонатных и углистых пород верхнего визе на юго-западной окраине Донбасса (уменьшение в северо-западном направлении прослоев карбонатных пород и увеличение пластов угля) показывают, что наступление моря в пределы Донецкой геосинклинали происходило с востока и северо-востока.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
9 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Е. Айзенберг, Н. Е. Бражникова, Геол. журн. АН УССР, 16, в. I (1956). ² А. Ф. Айенберг, Тр. ВГО, в. 196 (1933). ³ Н. Е. Бражникова, Геол. журн. АН УССР, 11, в. 3 (1951). ⁴ А. И. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, пер. с англ., 1953. ⁵ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ⁶ С. Е. Верболоз, Уголь, № 4 (1952). ⁷ Н. И. Лебедев, Изв. Геол. ком., 13, № 4—5 (1893). ⁸ К. И. Лисицын, Изв. Донск. политех. инст., 13 (1929). ⁹ Н. В. Логвиненко, Литология и палеогеография продуктивной толщи Донецкого бассейна, 1953. ¹⁰ Н. В. Логвиненко, Зап. геол. фак. Харьковск. гос. ун-та, 13 (1956). ¹¹ Н. В. Логвиненко, Н. Д. Решетняк, там же. ¹² В. И. Лучицкий, Петрография, 1948. ¹³ Г. Б. Мильнер, Петрография осадочных пород, 1934. ¹⁴ Л. П. Нестеренко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1954). ¹⁵ А. П. Ротай, Тр. ГРУ, в. 73 (1931). ¹⁶ А. П. Ротай, Тр. ВГО, в. 356 (1934). ¹⁷ А. П. Ротай, Тр. 17 Междунар. геол. конгресса, 1, 1939. ¹⁸ И. С. Усенко, Архейские метабазиты и ультрабазиты Украинского кристаллического массива, 1953. ¹⁹ А. З. Широков, Ф. И. Дысса, П. Г. Нестеренко, В. И. Погодина, Изв. Днепропетр. горн. инст., 25 (1955).

Н. А. ИГНАТЧЕНКО

НЕОГЕНОВОЕ УГЛЕНАКОПЛЕНИЕ В БАССЕЙНЕ НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. АЛДАН

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 4 IX 1957)

В результате геологосъемочных работ структурно-картографического бурения и разнообразных тематических исследований, проведенных в последние пять-шесть лет, установлено, что отложения неогена распространены на обширной площади в низовьях р. Алдан, а также по р. Лене и ее левым притокам — рр. Кенкеме, Ханчалы, Ситте (рис. 1). Осадки неогена зале-



Рис. 1. Обзорная геологическая карта Нижне-Алданской угленосной площади. 1 — четвертичные аллювиальные и аллювиально-озерные отложения, 2 — четвертичные гляциальные отложения, 3 — отложения неогена, 4 — отложения нижнего мела, 5 — отложения верхней и средней юры, 6 — отложения перми и триаса, 7 — участок структурно-картировочного бурения в районе Нижне-Градыжской антиклинали, 8 — Намская опорная скважина, 9 — скважины на профиле Тандинском, Баячинском и Таттинском

гают на размытой поверхности юрских и нижнемеловых пород и перекрываются четвертичными аллювиально-озерными, аллювиальными, а в правобережье Алдана и ледниковыми образованиями.

Разрез неогена начинается толщей песков с линзовидными скоплениями и тонкими прослоями галечника в ее основании. Пески полевошпатово-кварцевые с небольшой, но иногда заметной примесью слюистых минералов,

желтовато-серые, плохо отсортированные, в основном среднезернистые, часто с рассеянной в породе галькой кварца и кварцитов. Слоистость косая, часто неотчетливая. Фауны не обнаружено; растительные остатки представлены побуревшими крупными обломками древесины. Мощность песчаных отложений в нижнем течении р. Танда превышает 150 м, в районе пос. Усть-Татта бурением вскрыто 212 м этих пород, в нижнем течении р. Западной Градыги 381 м.

Выше ложится весьма характерная толща переслаивания песков, преобладающих в разрезе и близких к вышеописанным, алевроитов, алевроитовых глин и слабо углефицированных углей. Алевроитовые глины и алевроиты большей частью тесно связаны с пластами угля; алевроиты серые или желтоватые с примесью глинистого и песчаного материала. Зачастую в них наблюдается мелкая косая, волнистая или горизонтальная слоистость. Среди глин, преимущественно каолиновых, встречаются как песчано-алевритовые, так и тонкоотмученные разности. Цвет глинистых пород более темный: серый, зеленоватый, иногда бурый и черный. Интересными образованиями являются угли очень низкой степени углефикации, залегающие в виде пластов и линзообразных залежей. Мощность угленосной толщи увеличивается на север, достигая максимальной известной величины 305 м в нижнем течении р. Западной Градыги. К югу от р. Алдан, в связи с четвертичным размывом эти моноклиально залегающие отложения постепенно выклиниваются. Нижняя безуглистая и верхняя угленосная толщи, связанные постепенным переходом, представляют единый литологический комплекс мощностью более 680 м, выделенный нами как тандинская свита. Возраст ее обосновывается многочисленными данными спорово-пыльцевых анализов, что позволило А. Ф. Фрадкиной установить характерный для этих отложений миоцен-плиоценовый спорово-пыльцевой комплекс.

Непосредственно на угленосной толще тандинской свиты залегают средне- и мелкозернистые плохо отсортированные светло-серые, желтовато-серые, зеленоватые, желтые и бурые пески с грубыми растительными остатками, примесью гравия и рассеянной галькой; встречаются линзы гравелитов и галечников, в состав которых входят гальки кварца, кварцитов, песчаников, кварцевых порфиров, порфиринов и пр. Алевроиты и глины имеют ограниченное распространение в виде редких линзовидных прослоев.

Литологический облик этих пород, резкий контакт с подстилающими угленосными отложениями, частые скопления у контакта грубозернистого материала и крупных растительных остатков указывают на усиление движений водной среды и, следовательно, на вероятный размыв перед накоплением песчаных отложений. Их мощность, по-видимому, достигает 140—150 м. Песчаные отложения выше сменяются песчаными и песчано-алевритовыми серыми, иногда зеленоватыми или голубоватыми глинами. Верхняя часть разреза сложена рыхлыми желтовато-серыми песчанистыми алевроитами. Указанный комплекс послетандинских пород отвечает второму сравнительно крупному этапу осадконакопления и выделен как баягинская свита.

Спорово-пыльцевой анализ песчаных отложений этой свиты и обнаруженные в них шишки хвойных и плоды ореха (определения А. Н. Криштофовича и М. Н. Караваева) свидетельствуют о несомненно плиоценовом возрасте этих пород. Отнесение к плиоцену глинисто-алевритовых отложений верхней части баягинской свиты пока еще слабо обосновано спорово-пыльцевыми анализами единичных образцов.

В отложениях неогена отчетливо выражена цикличность в виде закономерного чередования в разрезе определенных литологических комплексов и типов пород. Крупными циклами I порядка, или макроциклами, являются выделенные по этому признаку тандинская и баягинская свиты, строение которых выявляет различные обстановки формирования их нижней и верхней частей, в силу крупной периодичности осадконакопления.

Макроциклы отчетливо расчленяются на несколько циклов низших порядков, различных по таким признакам, как мощность и строение.

Циклы II порядка представляют собой части макроциклов мощностью 90—140 м. Они также являются сложными и состоят из достаточно мощной пачки песков, залегающей в основании, и двух-трех вышележащих пачек чередования песков, алевролитов, глин, а в тандинской свите и углей. В этих комплексах в свою очередь выделяются мелкие «элементарные» циклы III порядка мощностью 18—42 м, представляющие собой последовательный ряд несколько литогенетических типов пород. Нижней границей этих циклов обычно является поверхность эрозионного размыва. Пески в основании циклов плохо отсортированы, часто содержат гальку, гравий, обломки стволов и ветвей деревьев и имеют косую слоистость типа «временных потоков». Выше пески сменяются алевролитами и глинами, отложившимися в условиях слабой подвижности водной среды, а затем углями — отложениями торфяных болот. При отсутствии углей цикл заканчивается породами, наиболее тонкозернистыми для данного «набора». В верхней части некоторых циклов III порядка тандинской свиты наблюдается двух- или трехкратное чередование углей и глинисто-алевритовых пород.

Цикличность различных порядков, особенно отчетливая в угленосных отложениях неогена, позволяет подойти к более детальному расчленению разрезов и их более обоснованному сопоставлению. Крупные циклы, выдерживающиеся на большой площади, являются литостратиграфическими подразделениями разреза на всей территории неогенового угленакпления, более мелкие можно использовать при расчленении разрезов отдельных угольных месторождений, а самые мелкие — в пределах небольших участков, например шахтных полей.

В структурном отношении выполненная неогеном впадина относится к юго-восточной части Приверхоянского краевого прогиба. На левобережье р. Алдан, во внешней зоне прогиба, отложения неогена залегают без каких-либо нарушений с пологим моноклинальным падением к северу под углом 20—30'. На правом берегу Алдана, в центральной части прогиба, отложения неогена участвуют в прерывистой складчатости.

Одной из наиболее изученных складок этого района является широтная асимметричная антиклиналь в нижнем течении р. Западной Градыги (А. Г. Иванов, В. В. Константинов и др.) длиной около 40 км, в ядре которой выходят нижнемеловые породы с углами падения, неподалеку от свода структуры достигающими 30—40°. Падение отложений неогена, слагающих только крылья структуры, достигает 30—35°, но с удалением от свода быстро выполаживается до 1—2°. Условия залегания меловых и неогеновых отложений, установленные на Нижне-Градыжской антиклинали, свидетельствуют о ее развитии как в процессе неогенового осадконакопления, так и позднее. Кроме того, на правобережье р. Алдан известны две крупных складки и несколько небольших поднятий, где складчатые нарушения в неогене проявляются достаточно отчетливо. В свете всех этих данных вырисовывается до сих пор неизвестный и еще слабо изученный этап тектонического развития Приверхоянья, видимо охватывающий миоцен, плиоцен и древнечетвертичное время.

Немалый научный интерес и известную практическую ценность представляет угленосность, установленная в отложениях неогена.

Буровые работы показывают, что угленосная толща выдерживается по падению и простираению на расстоянии 70—80 км, причем границы ее распространения установить не удалось. В наиболее полных разрезах, в низовьях рр. Танды, Татты и Зап. Градыги, в настоящее время бурением установлено от 10 до 15 угольных пластов мощностью от 1,0 до 26,0 м. Суммарная мощность угля в угленосных отложениях достигает 46,0 м, а коэффициент угленосности 18%. Большинство выявленных горизонтов угленакопления прослеживается на десятки километров, при общей тенденции к увеличению количества и мощности угольных пластов в северном направлении. Среди угольных пластов встречаются как сложные — из нескольких пачек, так и простые. Последние особенно характерны для северной части площади

(Зап. Градыга). Почвой пластов угля в большинстве случаев являются глины и алевроиты, в кровле часто залегают пески и отчетливы явления эрозионного размыва.

Угли, распространенные в отложениях неогена, по внешнему виду напоминают уплотненный торф или скопления побуревших обломков древесины. Цвет углей бурый или темно-бурый. Излом неровный с шероховатой поверхностью, на которой среди матового основного вещества иногда отчетливо выделяются линзочки тускло-блестящего витрена. На поверхностях наслоения в некоторых разновидностях угля видны небольшие фрагменты типичного фюзена. Все угли интенсивно окрашивают раствор едкой щелочи в бурый цвет и дают на фарфоровой пластинке светло-бурую черту. По микроструктуре выделяются древесинные и смешанные дюрены, а также кларе-но-дюрены и дюрепо-кларены.

С генетической точки зрения очень интересно сочетание в этих углях слабо измененных фрагментов древесины основного вещества с линзами витрена и типичного фюзена, что можно объяснить только тем, что образование витрена и фюзена и их углефикация опережают процессы обугливания всех остальных слагающих уголь компонентов.

О качестве углей можно судить по результатам технических и элементарных анализов ряда проб (см. табл. 1).

Таблица 1

№ сква- жины	Глубина отбора проб, м	W ^л	A ^c	S ^c _{общ}	V ^г	C ^г	H ^г	(N + O)	Q ^г _б кал/кг	Удельн. вес
		в процентах								
Ниже - Градыжская площадь										
26	90—94	11,3	7,77	0,22	55,51	66,61	6,58	26,35	5924	1,07
26	225,25—230,0	9,6	19,9	0,32	53,95	66,70	6,88	25,93	6196	1,14
26	285,0—291,0	10,8	6,27	0,14	52,80	66,70	6,62	26,55	6292	1,05
26	397,2—406,2	9,5	4,75	0,11	52,70	66,67	6,03	25,17	6396	1,08
25	11,50—19,75	10,5	6,00	0,14	54,63	68,79	6,37	24,50	6295	1,11
28	164,0—167,6	9,8	11,52	0,38	54,75	67,15	7,37	25,05	6362	1,08
Тандинский профиль										
153	56,55—58,60	9,54	39,36	0,34	65,82	64,70	7,10	27,90	7006	—
153	79,20	12,80	40,82	0,42	59,83	62,20	6,75	30,78	5593	—
153	108,05—110,80	8,99	13,41	0,14	53,83	64,32	6,17	26,91	6316	—
153	121,05—121,55	9,17	20,24	0,30	53,26	64,85	6,31	28,66	6154	—
153	123,85	9,18	16,47	0,44	54,65	66,40	6,70	26,58	6354	—
153	126,70	7,05	14,25	0,13	62,15	70,17	7,31	22,30	7081	—
153	141,40—143,80	6,46	42,86	0,29	57,52	61,61	7,44	31,14	5494	—

Содержание влаги в углях колеблется от 6,46 до 12,8%, зола обычно присутствует в количестве 6,00—19,9%, серы содержится не более 0,42%. Выход летучих 52,70—65,82%, теплотворная способность 5593—7081 кал/кг. Содержание углерода в углях 61,61—70,17%, водорода 6,03—7,44% и кислорода в сумме с азотом 22,30—31,14%. По своему техническому и элементарному составу угли приближаются к слабоуглефицированным углям других месторождений СССР и могут использоваться как энергетические.

О запасах неогеновых углей сейчас можно судить только ориентировочно, но даже далеко пока не полные данные свидетельствуют о значительных ресурсах Нижне-Алданской угленосной площади. В частности, для ее небольшой части, в той или иной мере освещенной бурением, вероятные запасы составляют не менее 100 млрд т, а возможные запасы для площади в целом по-видимому в 2—3 раза превышают эту цифру. Изучение этой площади уже сейчас представляет большой научный интерес и приобретает практическое значение.

А. С. КУЗНЕЦОВ

О СВЯЗИ СОВРЕМЕННОГО РЕЛЬЕФА ТОБОЛЬСКОГО РАЙОНА С ГЛУБИННОЙ ТЕКТОНИКОЙ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 16 IX 1957)

В Тобольском районе в третичных отложениях выявлен ряд локальных поднятий. На двух из них — Овсянниковском и Абалакском — было начато глубокое роторное бурение. Шесть скважин прошли все отложения от четвертичных до юрских и вскрыли граниты фундамента на глубинах 2200—2300 м.

При рассмотрении отложений различных горизонтов мезо-кайнозоя Овсянниковского (Тобольского) поднятия выявляется антиклинальный характер структуры и совпадение сводов во всей толще мезо-кайнозоя. Структуры по более древним отложениям гораздо круче и постепено выполаживаются к верхним горизонтам. Такая же закономерность устанавливается для близко расположенных Заводоуковской и Покровской антиклинальных структур. Простираение Овсянниковской структуры меняется с северо-

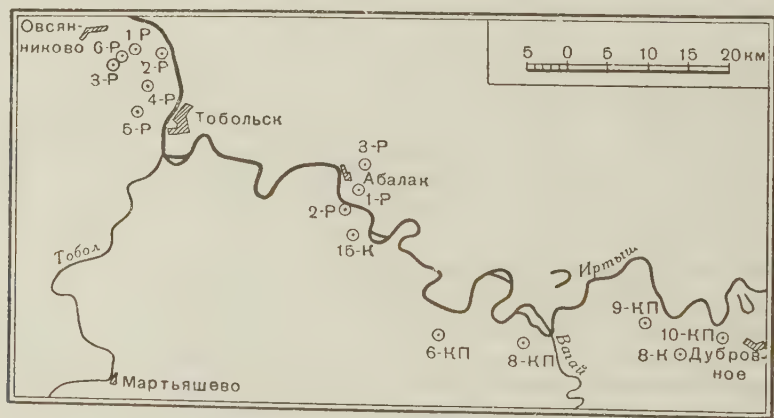


Рис. 1. Обзорная карта Тобольского района

западного в юрское и нижнемеловое время на северо-восточное в верхнемеловое и третичное время. Простираение Заводоуковского и Покровского поднятий по всем отложениям мезо-кайнозоя северо-восточное. Если абсолютное положение поверхности фундамента кровли юры и нижнего мела в скважине № 5-Р рассматриваемого поднятия выше, чем в скважине № 4-Р, то абсолютное положение кровли верхнего мела, наоборот, в скважине № 4-Р выше, чем в скважине № 5-Р. Характерно также изменение мощностей: минимальные мощности юры (64 м) и неокома (467 м) в скважине № 1-Р,

апта и альба (470 м) и верхнего мела (436 м) в скважине № 5-Р. Максимальные мощности мезозоя сохраняются на крыльях поднятия (юра 198 м, апт и альб 494 м, верхний мел 461 м в скважине № 3-Р, неом 519 м в скважине № 2-Р). Таким образом, если в юре, неоме и палеогене преимущественный рост поднятия происходил в районе скважины № 1-Р, то в аптальбское время, верхнемеловое и посленижнеолигоценовое время — в районе скважины № 5-Р. Все перечисленные особенности ставятся в зависимость от различного поведения фундамента в районе скважины № 1-Р и в районе скважины № 5-Р и заставляют рассматривать небольшое локальное Овсянниковское поднятие как самостоятельное, а как основное — более крупное

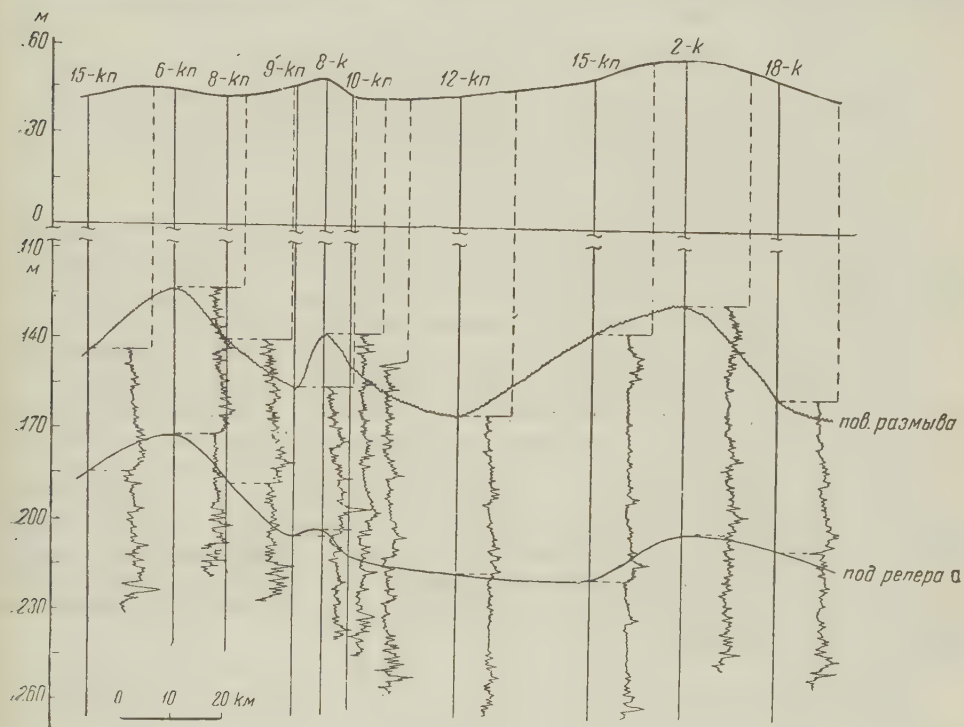


Рис. 2

поднятия, расположенное к юго-юго-западу от г. Тобольска (возможно существование нескольких локальных поднятий на фоне более крупного).

Если на структурной карте, построенной по подошве репера а (верхний устойчивый пласт песчаника в нижнем олигоцене), помимо локального Овсянниковского поднятия намечается более крупное Тобольское поднятие, располагающееся к юго-юго-западу от г. Тобольска, то на карте, построенной по поверхности размыва нижнего олигоцена, Овсянниковское поднятие не оконтуривается, а остается лишь намечающееся поднятие юго-юго-западнее г. Тобольска. О том, что граница нижнего олигоцена и вышележащих отложений представляет поверхность размыва, свидетельствует резкое изменение мощности между репером а и этой поверхностью, полное выпадение вышележащего репера а в скважине № 3-К на профиле Тобольск — Уват, в скважинах № 3-К и № 5-К на Мартышевской площади и в скважине № 10-К на профиле Н. Тавда — Байкалово и частичный его размыв в ряде других скважин. На Абалакском поднятии в месте заложения роторных скважин рисуется структурный нос на карте по реперу а; на карте по поверхности размыва он не выделяется, и сама структура смещена несколько к югу. Интересен факт наличия выступов по поверхности размыва нижнеолигоценовых отложений в сводовых частях указанных структур, что свидетель-

ствуется о продолжении роста этих структур после нижнего олигоцена. На каротажных профилях, построенных по колонковым скважинам в Тобольске, Абалаке, Дубровном, Усть-Ишиме, Увате и др., отмечаются перегибы по подошве репера а и по поверхности размыва нижнего олигоцена, которым соответствуют на профиле антиклинальные перегибы линии дневной поверхности. В Усть-Ишиме, Дубровном, отчасти Абалаке, Увате (по правобережью Иртыша) повышенные участки рельефа, отвечающие структурам в третичных отложениях, отчетливо видны на гипсометрической карте данной области. Усть-Ишимское, Дубровнинское, Уватское и другие поднятия отражают (как Овсянниковское и Абалакское поднятия) выступы фундамента, что подтверждается геофизическими данными. Овсянниковскому поднятию соответствует магнитная аномалия в 200 гамм, в районе Мартыашево в 400 гамм, в районе Н. Тавды в 600 гамм (значительная магнитная аномалия совпадает здесь с положительной гравитационной аномалией). Абсолютные отметки условного отражающего сейсмического горизонта, приуроченного, предположительно, к границе юрских и палеозойских отложений, на Овсянниковском поднятии — 2000—2100 м, в районе Байкалово — 1900 м, севернее Н. Тавды — 1700 м.

Но так как поднятия в мезо-кайнозое отражают выступы фундамента, а поднятия в мезо-кайнозое отражаются в рельефе, то для Тобольского района можно говорить о связи рельефа дневной поверхности с фундаментом, о связи современного рельефа с глубинной тектоникой.

Так как Тобольское поднятие имеет северо-восточное простирание, а Абалакское, Дубровнинское и Усть-Ишимское — северо-западное, то можно говорить, что те же простирания имеют не только слагающие эти поднятия третичные отложения, но и обуславливающие их выступы палеозойского фундамента.

Таким образом, можно сделать два основных вывода: 1) вновь выявленные положительные структуры Тобольского района связаны с выступами палеозойского фундамента, характеризуются антиклинальным развитием в течение всего мезо-кайнозоя и продолжением роста до настоящего времени; 2) граница распространения уральского простирания проходит по меридиану г. Тобольска.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
12 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Архангельский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 36 (1955). ² М. К. Коровин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1945). ³ Б. А. Петрушевский, Урало-Сибирская эпигерцинская платформа и Тянь-Шань, 1955. ⁴ Г. Е. Рябухин, И. И. Нестеров, Нефт. хоз., № 10, 32 (1956). ⁵ Б. Д. Фомичев, ДАН, 59, № 4, 735 (1948). ⁶ С. М. Чихачев, Нефт. хоз., № 5, 58 (1954).

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

М. Г. ГУРЕВИЧ и И. М. ОВЧИННИКОВ

**КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ ВОД РАЙОНА
ТЫРНЫАУЗСКОГО РУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 20 VI 1957)

Тырныаузское рудное месторождение расположено в верховьях р. Баксан, в перевальной части высокого и скалистого хребта Тырныауз-Тау, являющегося одним из отрогов Передового хребта Кавказа в районе Эльбруса.

Верхние отметки рудного тела на поверхности (Молибденовый пик) находятся на 3058 м, а нижние отметки встречи оруденения колеблются от 2000 до 2150 м.

Рудное месторождение, скарнового типа, приурочено к региональной тектонической зоне, которая представлена узкой полосой метаморфизованных и сильно дислоцированных палеозойских и нижнеюрских пород, зажатых в виде тектонических глыб между древними кристаллическими сланцами, ограничивающими зону с севера и юга.

Район Приэльбрусья в бассейне верхнего течения р. Баксан характеризуется широким распространением углекислых минеральных источников, к которым относятся известные источники Адыл-Су, источники в устье р. Тугу-Тай, источники Кыртык-Су, Гора-Кол, Зырдагит и др.⁽¹⁾

Определенный интерес представляют углекислые источники, расположенные вблизи Тырныаузского месторождения. К ним относятся источники на р. Камык (углекислые, гидрокарбонатно-натриево-магниевые), источники Сакашиль-Су (углекислый, гидрокарбонатно-натриево-магнево-кальциевый), Гирходжанский источник (углекислый, гидрокарбонатно-натриево-магнево-кальциевый), источник Тырныауз-Су и др.

Благодаря глубокому дренажу массива р. Баксан и ручьями Б. Камык и Б. Макулан горные породы в районе рудника на большую глубину почти не содержат в себе подземных вод. В горных выработках наблюдаются местами слабые капежи.

В 1950 г. при проходке капитальной разведочной штольни «Змейка» на горизонте 2312 м впервые были встречены трещинные воды в значительном количестве — из зоны центрального разлома.

При дальнейшей проходке штольни были вскрыты пять - шесть источников трещинных вод в Эльджуртинских гранитах, а наибольший приток воды был вскрыт буровыми скважинами в рудных скарнах и мраморах лежащего бока.

Газопроявления в штольнях и буровых скважинах Тырныаузского рудного месторождения ранее никогда не отмечались.

Газовым отрядом Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) АН СССР в 1956 г. были опробованы некоторые минеральные источники района Тырныауза, водопрояв-

Таблица 1

Результаты анализа* проб природных вод из минеральных источников и буровых скважин района Тырнаузского вольфрамо-молибденового месторождения (1956 г.)

	Штольня "Змейка", фонтан, скваж. юж- нее г.л. ствона, глуб. 231,2 м			Штольня "Змейка", боковая камера			Штольня "Змейка", скваж. № 46			Северный кварцлаг, скваж. № 241			Нарзанный источник в 3 км от поселка			Источник Адыл-Су в 25 км от поселка			Источники р. Тырнауз		
	г/л	мг- экв/л	мг- экв%	г/л	мг- экв/л	мг- экв%	г/л	мг- экв/л	мг- экв%	г/л	мг- экв/л	мг- экв%	г/л	мг- экв/л	мг- экв%	г/л	мг- экв/л	мг- экв%	г/л	мг- экв/л	мг- экв%
Катионы																					
$N_2 + (K^+)$	0,0055	0,2394	7,48	0,0402	1,750	27,78	0,1840	7,8712	72,40	0,0131	0,568	12,55	0,3449	14,998	36,16	0,3359	14,6086	51,33	0,0356	1,549	34,16
Ca^{++}	0,0516	2,5748	80,44	0,0557	2,782	44,16	0,0509	2,5399	23,36	0,0624	3,115	68,79	0,0723	3,609	15,92	0,1742	8,6926	30,54	0,0557	2,782	55,98
Mg^{++}	0,0047	0,3865	12,08	0,0215	1,768	28,06	0,0056	0,4605	4,24	0,0102	0,845	18,66	0,0434	4,061	17,92	0,0627	5,1564	18,13	0,0078	0,639	12,86
Σ	0,06118	3,2007	100,00	0,1174	6,300	100,00	0,2375	10,8716	100,0	0,0857	4,538	100,00	0,4666	22,668	100,00	0,5728	28,4376	100,00	0,0991	4,970	100,00
Анионы																					
Cl^-	0,0103	0,2905	9,08	0,0103	0,290	4,61	0,0115	0,3243	2,98	0,0230	0,648	14,31	0,0750	2,115	9,33	0,2132	6,0122	21,13	0,0117	0,330	6,64
SO_4^{--}	0,0424	0,8828	27,56	0,1444	3,006	47,71	0,4115	8,5674	78,80	0,0872	1,815	40,08	0,1321	2,750	12,14	0,0683	1,4220	4,99	0,0600	1,249	2,514
HCO_3^-	0,1237	2,0274	63,36	0,1833	3,004	47,68	0,1208	1,9799	18,22	0,1260	2,065	45,61	1,0862	17,803	78,53	1,2827	21,0234	73,88	0,2069	3,391	68,22
Σ	0,1764	3,2007	100,00	0,3380	6,300	100,00	0,5438	10,8716	100,00	0,2362	4,528	100,00	1,2133	22,668	100,00	1,5642	28,4576	100,00	0,2786	4,970	100,00
Минерализация	0,2382			0,4554			0,7813			0,3219			1,6793			2,1370			0,3777		
рН на месте													6,0			6,0			7,2		

Не определен

* Анализы произведены в физико-химической лаборатории Бальнеологического института г. Пятигорска.

ления в штольне «Змейка», а также водо-газопроявления из структурной скважины № 104 Баксанской геологоразведочной партии, находящейся в 2 км от Тырнауза.

Несколько подробнее мы остановимся на гидрохимической характеристике района Тырнаузского рудного месторождения.

Как указывалось выше, в районе Тырнауза распространены углекислые источники бикарбонатно-натриевого или -кальциевого типа, с минерализацией 2—3 г/л.

Пресные источники в водопрооявлениях на руднике характеризуются бикарбонатно-сульфатно-натриевым или -кальциевым типом вод и минерализацией меньше 1 г/л.

В табл. 1 даны анализы некоторых пресных источников, водопрооявлений в горных выработках и минеральных вод района Тырнауза.

Исключительный интерес представляет химический состав минеральной воды из структурной скважины Баксанской геолого-разведочной партии № 104.

Таблица 2

Результаты анализа пробы воды из буровой скважины № 104 Баксанской геологоразведочной партии треста Севкавказразведка, г. Тырнауз

		г/л	мг-экв/л	мг-экв %
Катионы	Li ⁺	0,2808	40,460	19,73
	NH ₄ ⁺	нет	—	—
	Na ⁺ (+K ⁺)	3,3800	146,942	71,52
	Mg ²⁺	0,0480	3,783	1,85
	Ca ²⁺	0,1555	7,760	3,78
	Sr ²⁺	0,0022	—	—
	Ba ²⁺	следы	—	—
	Al ³⁺	следы	—	—
	Fe ²⁺	0,1785	6,393	3,12
	Mn ²⁺	0,0024	—	—
	Cu ²⁺	0,000052	—	—
	Σ	4,0475	205,338	100,00
Анионы	Cl ⁻	4,9338	139,138	67,75
	Br ⁻	0,01698	0,212	0,10
	I ⁻	0,00796	—	—
	SO ₄ ²⁻	0,4403	9,167	4,47
	HS ₂ ⁻	нет	—	—
	SO ₃ ⁻	нет	—	—
	S ₂ O ₃ ²⁻	нет	—	—
	HCO ₃ ⁻	3,4512	56,565	27,55
	CO ₃ ⁻	нет	—	—
	HAsO ₄ ²⁻	0,000049	—	—
	HPO ₄ ²⁻	0,000144	—	—
	NO ₃ ⁻	нет	—	—
	NO ₂ ⁻	нет	—	—
	F ⁻	0,00435	0,261	0,13
	Σ	8,8554	205,338	100,00
Недиссоциированные молекулы	HBO ₂	0,0849	—	—
	H ₂ SiO ₃	0,1544	—	—
Минерализация		13,1422	—	—

Проба отобрана 5 X 1956 г. Анализ произведен в физико-химической лаборатории Бальнеологического института в г. Пятигорске В. И. Сурковым, С. С. Кравцовым и др. Глубина скважины 834 м. Дебит воды 1440 л/сутки. Температура воды 13°. Сухой остаток 12,432 г/л, pH 6,3. Окислительно-восстановительный потенциал +250 мв. Углекислоты свободной 1,793 г/л; сероводорода общего 0,0037 г/л; сероводорода свободного 0,0037 г/л.

Формула: $\text{CO}_{1,8}^2\text{H}_2\text{S}_{0,004}\text{Li}_{0,28}\text{Fe}_{0,18}\text{Br}_{0,017}\text{J}_{0,008}\text{F}_{0,005}\text{HBO}_{0,089}^2\text{H}_2\text{SiO}_{0,15}^3\text{M}_{13,1}\frac{\text{Cl}_{68}\text{HCO}_{28}^1}{\text{Na}_{72}\text{Li}_{20}}$

Структурная скважина № 104 Баксанской геологоразведочной партии треста Севкавказметразведка была заложена в 1954 г. на проектную глу-

бину 1200 м. Скважина расположена на правом берегу р. Баксан, на первой пойменной террасе в 2 км к югу от Тырныауза.

За время бурения скважины в интервале 0—764,3 м не было зарегистрировано никаких газо- и водопроявлений.

В этом интервале и далее разрез представлен порфировидными Эльджуртинскими гранитами, сильно трещиноватыми на протяжении последних 300 м. Трещиноватость развита перпендикулярно к направлению скважины (горизонтальная) и по-видимому обусловлена трещинами отдельности. Изредка встречаются трещины диагонального секущего направления. По плоскости этих трещин наблюдается притертость и вкрапленность сульфидов (пирит). Несколько таких трещин было отмечено также и ниже 764,3 м, когда наблюдались газирование и приток подземных вод. Скважина была пробурена до глубины 834 м, и после аварии бурение было временно приостановлено.

В интервале 764,3—834 м во время бурения наблюдались выделение газа из скважины и приток минеральной воды.

Впервые приток воды и выделение газа были отмечены в скважине в ночь с 15 на 16 IX 1956 г. По описанию бурмастера происходило «вскипание» глинистого раствора, сопровождавшееся выбросом его на высоту до 0,5 м. При этом из раствора выделялся газ в виде многочисленных пузырьков, лопающихся на его поверхности. Выделение газа, равно как и выброс раствора, происходило неравномерно, толчками, как бы пульсируя.

Наличие притока воды подтверждалось отсутствием расхода оборотного глинистого раствора из зумфов. До появления воды и газа постоянно наблюдался некоторый расход раствора с понижением его уровня в зумфах. Вместе с тем, с момента появления газа и воды произошло разубоживание глинистого раствора. Удельный вес раствора понизился с 1,2 — 1,3 до 1,02 и ниже.

В пробе газа, впервые отобранной 17 IX 1957 г. В. А. Шмырным было обнаружено до 83,8% водорода. В дальнейшем содержание водорода снизилось до 1% (5 X 1956 г.). В свою очередь содержание углекислоты, бывшее вначале сравнительно небольшим (6,8%), увеличивается со временем до 95,55% (5 X 1956 г.) и выше.

Пробу воды, для полного анализа уже совсем прозрачную, впервые удалось отобрать 5 X 1956 г. Результаты анализа, произведенного в физико-химической лаборатории Бальнеологического института в Пятигорске, приведены в табл. 2.

В минеральной воде скважины № 104 содержится повышенное количество девяти специфических компонентов: CO_2 , H_2S , Li, Fe, Br, J, F, HBO_2 , H_2SiO_3 . Минерализация сравнительно высокая — 13,1 г/л. Вода углекислая хлоридно-гидрокарбонатно-натриевая, содержит исключительно много лития (19,73 мг-экв% или 280,8 мг/л), что встречается весьма редко.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии.
Академии наук СССР

Поступило
15 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Балкаров, Курортные богатства Кабарды, Нальчик, 1955.

А. Ф. СОСЕДКО

СТИБИОТАНТАЛИТ ИЗ ПЕГМАТИТОВОЙ ЖИЛЫ НА СЕВЕРЕ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 20 VI 1957)

В одной из пегматитовых жил пегматитового поля на севере Кольского полуострова были встречены пластинчатые и призматические минералы черного цвета, легко чертящиеся ножом. Они приурочены к зоне пегматитовой жилы, сложенной клеветландитом, мелкой розовой литиевой слюдой, сподуменом, кварцем, поллуцитом, монтебразитом, цезиевым бериллом, розовым турмалином, симпсонитом, эвкрипитом, петалитом и другими редкометалльными минералами.

Минерал образует хорошо выраженные призматические кристаллы, заканчивающиеся пирамидальными гранями. Кроме кристаллов минерал

Таблица 1

Расчет химического анализа стибииотанталита
из пегматитовой жилы на севере Кольского полуострова

	Вес. %	Мол. коллич.	Количество атомов катиона					Колич. ат. катионов, отнесенное к 4 ед. кислорода
			общее	альбит	симпсонит	микролит	стибииотанталит	
SiO ₂	2,22	0,0369	Si 369	369				
TiO ₂	0,03	0,0004	Ti 4			4		
Al ₂ O ₃	0,92	0,0171	Al 342	123	219			
Fe ₂ O ₃	0,12	0,0008	Fe 16		16			
MgO	0,12	0,0030	Mg 30		30	30		
CaO	5,72	0,1020	Ca 1020		1020	1020		
Na ₂ O	1,30	0,0210	Na 420	123		297	1479	
K ₂ O	0,50	0,0054	K 108			108		0,9
MnO	0,17	0,0024	Mn 24			24		
Ta ₂ O ₅	60,10	0,1365	Ta 2730		148	1393	1189	
Nb ₂ O ₅	2,50	0,0094	Nb 188		26	82	80	1,4
SnO ₂	0,32	0,0021	Sn 21				21	—
Sb ₂ O ₃	23,35	0,0801	Sb 1602				1602	—
Bi ₂ O ₃	0,42	0,0009	Bi 18				18	—
H ₂ O ⁻	0,20	0,0111						
H ₂ O ⁺	0,71	0,0394	OH 788			740	48	—
Σ	98,70	—	—	3,23%	4,25%	39,08%		51,58

имеет форму неправильных удлиненных зерен. Отдельные кристаллы и зерна имеют размеры 2—3 мм и меньше; в некоторых случаях они достигают размеров до 5 мм.

В свежем изломе минерал стальнo-серого цвета, иногда с слабокоричневым оттенком. На выветрелой поверхности он темно-серый до черного. Блеск в свежем изломе металлический до полуметаллического, на выветрелой поверхности — матовый. Черта светло-серая и серая. Спайность по (010) совершенная; по (100) и (001) хорошая. Удельный вес 6,212; твердость 5,5; благодаря наличию хорошо выраженной спайности в нескольких направлениях минерал легко крошится и кажется мягким.

В шлифе, в проходящем свете, минерал в тонких осколках просвечивает светло-коричневым цветом. В отраженном свете он светло-серый, анизотропный. Травление минерала разведенной плавиковой кислотой на холоду в течение 4 час. не дало никакого изменения поверхности. Микротвердость, определенная на приборе МПТ-3, равна 607 кГ/мм².

Минерал оптически двуосный; угол оптических осей большой; показатель преломления очень высокий; двупреломление равно 0,08—0,1. При просмотре в бинокулярную лупу минерал кажется однородным. В шлифах под микроскопом видны мелкие включения микролита и бесцветного симпсонита. По мелким трещинам развиваются альбит и кварц.

Выделенные из породы кристаллы минерала были подвергнуты А. П. Денисовым в лаборатории Кольского филиала АН СССР рентгенометрическому исследованию. Расчет рентгенограммы показал, что анализируемый материал состоит из механической смеси стибиотанталита, микролита и симпсонита.

Химический анализ минерала был произведен З. И. Горощенко в химико-аналитической лаборатории Кольского филиала АН СССР. Результаты анализа и расчет его приведен в табл. 1. Расчет химического анализа производился с учетом данных рентгенометрических исследований и микроскопического изучения минерала в шлифе. Кремнезем, часть глинозема и окиси натрия были отнесены за счет микроскопических включений альбита; часть алюминия связывается с симпсонитом; окиси кальция, магния и частично натрия и калия можно объяснить присутствием микролита. После выделения из химического анализа указанных минералов остаток укладывается в формулу $Sb_{1,1}(Ta_{0,87}, Nb_{0,16})_{0,14}O_4$, отвечающую формуле стибиотанталита. На основании расчета анализируемый материал состоял из смеси стибиотанталита (51,58%), микролита (39,08%), симпсонита (4,25%) и альбита (3,23%). Сам же стибиотанталит содержит (в процентах): Sb_2O_3 45,22, BeO 0,81, Ta_2O_5 51,92, Nb_2O_5 2,05.

Кроме того, в стибиотанталите Н. Н. Колесниковым спектральным методом анализа обнаружены в виде средних линий W и следов линий — Zr, Pb и Cu.

Стибиотанталит является очень редким минералом. Впервые он был обнаружен в гальке касситеритовых россыпей Гринбуш в районе Воджина, Зап. Австралия. Он встречается также в пегматите Месса-Гранде в Калифорнии в виде мелких кристаллов в парагенезисе с розовым бериллом, лепидолитом и розовым турмалином. В СССР он был описан в пегматите Калбинского хребта в виде мельчайших включений (1).

Кольский филиал
Академии наук СССР

Поступило
17 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. П. Барсанов, А. И. Гинзбург, ДАН, 54, № 7 (1946)

МИНЕРАЛОГИЯ

В. А. ХВОСТОВА

НОВАЯ НАХОДКА ГОЛЬМКВИСТИТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 5 VI 1957)

При обработке материалов, собранных в Восточных Саянах в 1955 г., нами впервые в этом районе был обнаружен гольмквистит — редкий литиевый амфибол. Этот минерал здесь приурочен к кварцево-амфиболовым сланцам, обогащенным биотитом, которые залегают в виде узких полос среди кварцево-биотитовых сланцев верхнего протерозоя.

Гольмквистит образует вытянутые столбчатые кристаллы размером от десятых долей сантиметра до 2 см по длинной оси и до 2—3 мм в поперечном сечении.

Нередко он встречается в виде скоплений кристаллов, беспорядочно разбросанных среди кварцево-амфиболовых сланцев (рис. 1). Количество гольмквистита в породе составляет до 2%.

Обнаруженный гольмквистит обладает фиолетовым до черно-фиолетового



Рис. 1. Штуф кварцево-амфиболового сланца с гольмквиститом Н. в.

цветом, стекляннм блеском, твердостью 5—6 и удельным весом 3,12. Оптически двусный, отрицательный. $2V = 50—52^\circ$. Остальные оптические данные приведены в табл. 1.

Микроскопическое изучение показало, что гольмквистит развивается по

Таблица 1

Характеристика образцов гольмквистита из различных районов

Местоположение	Цвет	Удельный вес	N_g	N_m	N_p	Плеохроизм			2V, град.	Источник
						N_g	N_p	$N_g - N_p$		
Вост. Саяны	Темно-фиолетовый	3,120	1,666		1,642	Синевато-фиолетовый	Светлый желто-вато-зеленый	0,024	50-52	Данные автора (*)
Кольский полуостров	Светлый голубовато-фиолетовый	2,95	1,644	—	1,624	Слабый фиолетово-голубоватый	Бесцветный	0,020	48-50	(*)
»		—	1,646	1,638	1,620	Фиолетово-сиреневый	Бесцветный до светло-желтого	0,026	48,3-49	(*)
Сев. Каролина, США	Синий	3,111	1,654	1,645	1,625	Пурпурно-фиолетовый	Светло-желтый	0,029	51	(*)
Утё, Швеция	Темно-фиолетовый, почти черный	3,090	1,663	—	1,640	Небесно-голубой	Светлый зелено-желтый	0,023	44	(*)

обычной роговой обманке (рис. 2), причем в ряде случаев наблюдаются реликты роговой обманки или же псевдоморфозы гольмквистита по ней. Местами вытянутые иголки этого минерала пересекают роговую обманку или пронизывают ее.

Впервые гольмквистит был открыт в 1910 г. Озанном ⁽¹⁾ в осыпи метаморфических сланцев, расположенных на контакте с литиевыми пегматитами на острове Утё (Швеция). В 1922 г. Ценцен обнаружил вытянутые тонкие иголки гольмквистита вблизи литиевых пегматитов в коренном залегании на том же месторождении ⁽²⁾. В 1930 г. на гедденитовом руднике Александер Каунти в Северной Каролине (США) в породах амфиболитовой группы, а также в основных породах был обнаружен гольмквистит, описанный Пэлачем, Давидсоном и Гарансоном ⁽³⁾. В 1948 г. впервые А. И. Гинзбургом и И. В. Гинзбург ⁽⁴⁾ гольмквистит был открыт в Советском Союзе на Кольском полуострове на контакте пегматитовых тел с габбро-анортозитами, а также в анортозитах на расстоянии десятков метров от сподуменовых пегматитов. Оптические данные, заимствованные из упомянутой литературы для сравнения приведены в табл. 1; на рис. 3 помещены схематические рентгенограммы тех же образцов, составленные нами по литературным материалам, а также рентгенограмма тщательно отобранного гольмквистита из Восточных Саян.

Из результатов исследований (см. табл. 1) видно, что образец гольмквистита из Восточных Саян имеет несколько повышенное светопреомление, остальные оптические данные почти полностью совпадают.

Дебайеграмма нашего гольмквистита в целом соответствует данным шведского и кольского образцов. Лишь одна линия (5,89 Å), зарегистрированная для образца из Восточных Саян, не повторяется у двух других. Она, по-видимому, представляет собой раздвоение предыдущей линии.

Химический анализ гольмквистита из Восточных Саян был произведен из навески 0,6 г. Приведенное в табл. 2 содержание магния для этого образца ниже, чем в других анализах, а железа, наоборот, выше. Остальные данные примерно соответствуют им. Спектральными анализами в гольмквистите

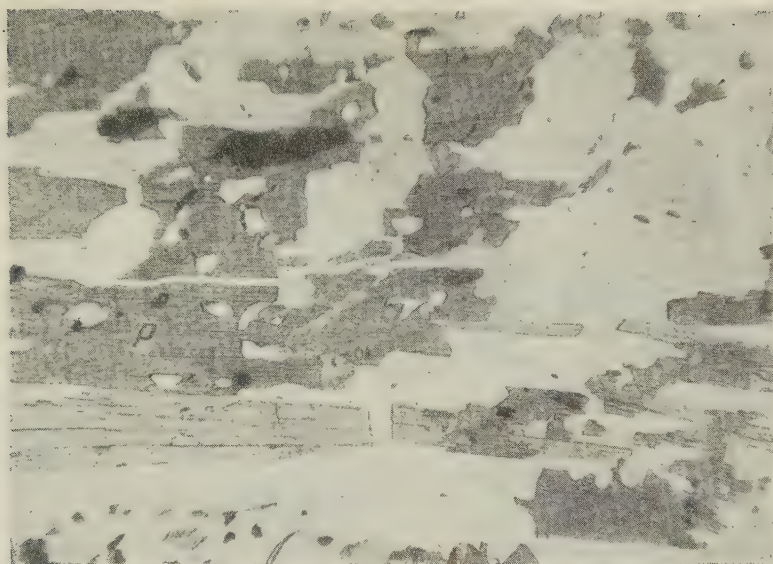


Рис. 2. Замещение роговой обманки (р) гольмквиститом (г). Микрофото, при одном никеле. 37X

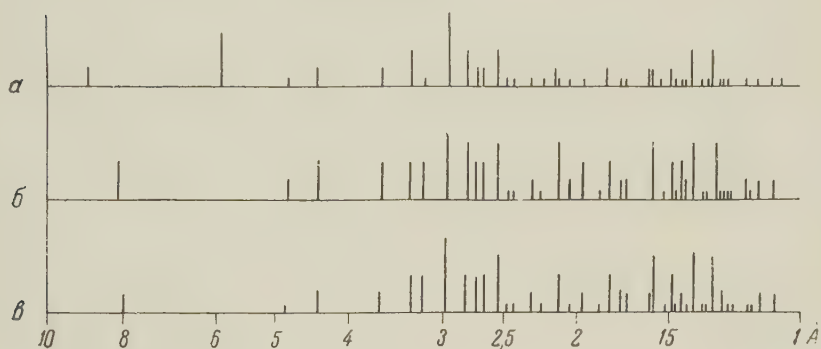


Рис. 3. Рентгенограммы гольмквистита. а — из Восточных Саян, б — с Кольского полуострова ⁽⁴⁾, в — из Утё, Швеция ⁽⁴⁾

Таблица 2

Химический состав гольмквистита (в процентах)

Окисел	Вост. Саяны	Утё, Швеция	Утё, Швеция	Сев. Каролина, США
Li ₂ O	2,55	2,13	3,54	2,40
Na ₂ O	1,24	1,12	0,50	0,66
K ₂ O	0,38	0,54	0,27	0,74
MgO	6,93	12,12	11,66	9,40
CaO	0,66	—	0,06	1,32
MnO	0,65	—	0,41	следы
FeO	13,04	4,38	4,88	10,36
Al ₂ O ₃	7,46	7,70	7,19	14,64
Fe ₂ O ₃	5,72	9,68	9,35	1,80
SiO ₂	57,83	60,45	59,58	55,48
TiO ₂	0,28	следы	—	0,64
F	0,91	0,43	0,21	следы
H ₂ O ⁻	—	0,09	0,03	—
H ₂ O ⁺	2,73	2,28	2,23	3,16
Сумма — O = F ₂	100,38—0,38	100,92—0,18	99,92—0,10	100,60 —
Сумма	100,00	100,74	99,82	100,60
Аналитик	М. Е. Казакова, 1957 г.	Озанин, 1913 г.	Бигден, 1947 г.	Е. В. Шаннон, 1930 г.

отмечаются: средние линии — титана, ванадия и цинка; слабые линии — галлия, скандия, кобальта, никеля, циркония и стронция.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
31 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. O s a n n, Sitzungsber. d. Heidelberg. Akad. Wiss., 23 (1913). ² N. S u n d i u s, Geol. förening Förhandl., 69, H. 1 (1947). ³ Ch. P a l a c h e, S. C. D a v i d s o n, E. A. G o r a n s o n, Am. Mineral., 15, № 8 (1930). ⁴ А. И. Г и н з б у р г, И. В. Г и н з б у р г, ДАН, 74, № 6 (1950).

А. А. МАЛЕИНА

ФИКСАЦИЯ ФОСФАТОВ РАЗЛИЧНЫМИ ПОЧВАМИ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 5 IX 1957)

Целью данной работы было выяснить прочность фиксации фосфатов различными почвами. Для этого мы использовали метод меченых атомов. При помощи этого метода можно непосредственно определять, какая часть удобрений остается в почве и какая используется растением, а также отличать поступление фосфатов удобрений от поступления почвенных фосфатов. Отсюда можно установить, как используются удобрения растениями и какое влияние оказывают различные почвы на фиксацию фосфатов удобрений. Опыты были поставлены таким образом, что меченый фосфат или смешивался со всей массой почвы сразу или предварительно перемешивался с 200 г почвы, которые затем перемешивались.

Меченый фосфор вносился в виде монокальцийфосфата ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) из расчета 100 мг P_2O_5 на сосуд с активностью 100 μCi .

Для опыта были взяты дерново-среднеподзолистая почва, мощный чернозем, типичный серозем и краснозем. Для того чтобы фосфат успел полностью прореагировать с почвой, смешение фосфата с 200 г почвы проводилось за 3 дня до набивки сосудов. При набивке сосудов эти 200 г навески различных почв вносились, как в сосуды с теми же почвами, так и в сосуды с другими почвами. Это позволило установить степень прочности фиксации фосфата почвами за прошедшие после смешения 3 дня.

В каждый сосуд был внесен фон: $\text{NK}(\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3)$, из расчета 1 г N и 1 г K_2O на сосуд. Повторность в опытах была двукратная. Посев проведен пророщенными семенами овса сорта Диппе. После прорывки оставлено по 26 растений на сосуд. Полив проводился дистиллированной водой до 70% от полной емкости.

Во время вегетации наблюдалось резкое отставание в росте растений на красноземе, причем лучшим являлся вариант с добавкой к краснозему серозема. На остальных почвах наблюдалось отставание в росте при добавлении 200 г краснозема, с которым предварительно смешивался фосфат.

Уборка проведена в конце фазы цветения. Во время уборки отмечалось сильное фосфатное голодание растений на красноземе. Ошибка опыта была $m_{\text{diff}} = \pm 1,88$ г на сосуд.

Радиоактивный фосфор в растениях определялся в навеске 0,2 г сухой растительной массы с последующим пересчетом на весь урожай. Определение общего фосфора производилось с применением сухого озоления при предварительной добавке $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ и дальше по методу Дениже в варианте Шмука на фотоколориметре.

Таблица 1

Использование меченного фосфора растениями (в процентах)

Почва, с которой добавлялся фосфат	Почвы, на которых поставлен опыт			
	подзолистая	чернозем	серозем	краснозем
Подзолистая	21,8	31,8	20,4	5,4
Чернозем	23,9	34,1	37,3	9,1
Серозем	46,5	39,8	32,0	24,8
Краснозем	16,2	22,6	15,1	1,2
Непосредственное смешение фосфата со всей почвой сосуда (контроль)	23,3	26,7	30,3	0,8

Данные по использованию меченого фосфора растениями приведены в табл. 1, числа которой представляют средние из 2 повторностей.

В табл. 2 представлены данные по содержанию общего фосфора в растениях (сумма общего фосфора в зеленой массе в корнях) и по содержанию усвояемых фосфатов в почве. Запас усвояемых фосфатов в почве рассчитан по формуле А. В. Соколова: $x = P \cdot 100/K$, где P — поступление немеченого фосфора в растение, K — процент использования меченого фосфора ⁽¹⁾. Так как в нашем опыте содержание общего фосфора в растениях на всех почвах, за исключением краснозема, значительно (в 4—5 раз) превышало содержание меченого фосфора, то, следовательно, растения усваивали не только фосфаты удобрения, но в значительной мере и почвенные фосфаты. При таком сильном использовании почвенных фосфатов установить размеры поступления фосфора из удобрения возможно только путем внесения меченого удобрения.

Таблица 2

Поступление в растения меченых и немеченых фосфатов и запас усвояемых фосфатов в почвах (в миллиграммах на сосуд)

Схема опыта	Содержание P_{2O_5} в урожае*	Содержание меченого фосфора	Поступление фосфора из почвы	Запас усвояемых почвенных фосфатов
Подзолистая почва	109,3	23,3	86,0	369
+200 г подзолистый	82,3	21,8	60,5	278
+200 г чернозема	89,9	23,9	66,0	276
+200 г серозема	120,5	46,5	74,0	159
+200 г краснозема	82,2	16,2	66,0	406
Чернозем	141,9	26,7	115,2	432
+200 г подзолистый	125,9	31,8	94,1	296
+200 г чернозема	167,6	34,1	133,5	391
+200 г серозема	131,0	39,8	91,2	229
+200 г краснозема	122,1	22,6	99,5	440
Серозем	102,4	30,3	72,1	238
+200 г подзолистый	97,6	20,4	77,3	380
+200 г чернозема	117,0	37,3	79,7	214
+200 г серозема	94,4	32,0	62,4	195
+200 г краснозема	82,2	15,1	67,1	444
Краснозем	1,9	0,8	1,1	138
+200 г подзолистый	6,7	5,4	1,3	25
+200 г чернозема	12,3	9,1	3,2	36
+200 г серозема	25,4	24,8	0,6	2
+200 г краснозема	1,9	1,2	0,7	56

* За вычетом содержания фосфора в семенах (5,5 мг).

В варианте опыта, где фосфат смешивался со всей массой почвы сразу при отбивке сосудов (контроль), наибольшее использование меченого фосфора отмечается для серозема; за ним идет чернозем, подзолистый суглинок и, наконец, краснозем.

Опыт подтвердил, что фосфаты, смешанные с красноземом, прочно им фиксируются и мало усваиваются растениями ⁽²⁾.

В обоих вариантах опыта процент использования меченого фосфата на красноземе оказался ничтожно малым. В опытах на других почвах при добавлении навесок краснозема, смешанного с фосфатом, тоже происходит значительное снижение использования меченого фосфора.

В опытах на красноземе внесение в вегетационный сосуд в качестве источника фосфора навесок других почв после их обогащения фосфором (подзолистый почвы, чернозема и, особенно, серозема) существенно увеличило использование растениями меченого фосфата. В опыте на красноземе, а также на подзолистом почве внесение 200 г навески серозема, обогащенного меченым фосфатом, значительно повысило процент использования последнего. Это по-видимому зависит не только от незначительной фиксации фосфора сероземом, но и от того, что внесение 200 г карбонатной сероземной почвы

(с содержанием CO_2 карбонатов 7,73%) производит как бы известкование краснозема и подзолистой почвы, при котором уменьшаются их обменная и гидролитическая кислотности, возрастает рН почвы, а также снижается содержание в ней подвижных форм Al (табл. 3).

Таблица 3

Кислотность почв и содержание в них подвижного алюминия

Схема опыта	рН солевой вытяжки	Общая обменная кислотность, мг-экв на 100 г почвы	Содержание подвижного Al, мг/100 г	Гидролитическая кислотность, мг-экв на 100 г почвы
Подзолистая почва	4,0	1,2	6,0	5,9
Подзолистая почва + 200 г серозема	5,0	0,1	0,6	3,5
Краснозем	3,8	1,6	10,9	11,5
Краснозем + 200 г серозема	6,2	0,1	0,3	4,1

В опытах на сероземе обнаружена меньшая степень использования меченого фосфора, вносимого с красноземом и подзолистой почвой. В опыте на подзолистой почве было установлено уменьшение выноса меченого фосфора при добавлении последнего с навесками краснозема и, наоборот, увеличение его выноса при добавлении в тех же условиях навесок серозема. Следовательно, фосфаты, предварительно смешанные с красноземом оказывались менее доступными растениям, чем фосфаты, смешанные с подзолистой почвой, а предварительно смешанные с сероземом, наоборот, более доступными.

Таким образом, можно сделать общий вывод, что при кратковременном трехдневном взаимодействии фосфора (100 мг P_2O_5) с различными почвами образуются фосфаты, которые при внесении их в вегетационный сосуд способны сохранять свои особенности в течение вегетационного периода, причем их усвояемость отличается от усвояемости фосфатов остальной массы почвы, несмотря на тщательное перемешивание их с последней.

Данные наших опытов позволяют сделать вывод, что в почвах, обогащенных меченым фосфатом, который вносился с красноземом или с сероземом, содержались различные соединения фосфора разной усвояемости. Если бы образовавшиеся в навеске фосфаты после смешения с основной массой почв давали одинаковые формы фосфатов, свойственные основной массе почвы, то и коэффициент использования меченых фосфатов был бы одинаковый, и вычисленный запас усвояемых фосфатов был бы одинаков, между тем как в наших опытах это не имело места.

Таким образом, представление об усвояемом запасе фосфора в подзолистой почве получается преувеличенным, если для его вычисления берется вариант опыта с низким коэффициентом использования P^{32} (опыт с добавкой краснозема) и заниженным, если берется вариант опыта с высоким коэффициентом использования P^{32} (опыт с добавкой серозема). Следовательно, сравнительные запасы усвояемых фосфатов в разных почвах правильнее вычислять при непосредственном внесении в основную массу почвы воднорастворимого фосфата, когда фосфат может достаточно полно прореагировать с почвой, не создавая в ней устойчивых очагов с другой усвояемостью.

Величина запаса усвояемых фосфатов в почве, вычисленная на основе опытов с непосредственным смешением меченых фосфатов с почвой, была наибольшей на черноземе; за ним следуют подзолистая почва, серозем и краснозем.

Научный институт
по удобрениям и инсектофунгицидам
им. Я. В. Самойлова

Поступило
5 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Соколов, Сборн. Меченые атомы в исследованиях питания растений и применения удобрений, Изд. АН СССР, 1955, стр. 6—21. ² Д. Л. Аскинази, Фосфатный режим и известкование почв с кислой реакцией, Изд. АН СССР, 1949.

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. К. ТЕТЕРЮК

**О НАХОДКЕ ПЫЛЬЦЫ ПАЛЕОЗОЙСКИХ ПОКРЫТОСЕМЕННЫХ
С ОТКРЫТЫМИ ПОРАМИ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 16 IX 1957)

Находка в нижнем карбоне Подмосковского бассейна ⁽¹⁾, а затем в нижнем карбоне Западного Донбасса ⁽²⁾ пыльцы, сходной с современной пыльцой покрытосеменных растений *Mugiophyllum*, *Alnus*, *Betula*, значительно отодвигает назад время появления данного типа растительности.

Морфологической особенностью пыльцы палеозойских покрытосеменных является четырехугольное, треугольное или же овальное ее очертание; наличие утолщений экзины тела по углам пыльцы, где располагаются закрытые поры — четыре, три или две, соответственно для четырехпоровой, трехпоровой и двухпоровой пыльцы. Поры этой пыльцы «... примитивного типа встречаются среди *Ranunculaceae*, ... подстилаются снизу эндо-эксинной и не представляют собой поэтому сквозного отверстия... Отверстие поры затянуто гладким тонким слоем экзины — мембраной. Края поры гладкие» ⁽¹⁾. Пыльца же с открытыми порами (открытые поры присущи только проросшей пыльце) до сих пор не была встречена в отложениях палеозоя вышеуказанных бассейнов, так как возможность обнаружения ее среди редко встречающейся пыльцы покрытосеменных невероятно мала.

Нахождение пыльцы с открытыми порами возможно лишь при исследовании большого количества пыльцы покрытосеменных, что, в свою очередь, упирается в разработку методики ее выделения и концентрации. Такая методика была нами ранее разработана при изучении спор и пыльцы углей и вмещающих пород карбона западных районов Донбасса (Петропавловский, Павлоградский и Новомосковский районы).

Основной смысл методики заключается в следующем. Анализу подвергаются те угли и вмещающие породы, в отмацерованном материале которых встречается пыльца палеозойских покрытосеменных растений. После первого центрифугирования в жидкости Туле с удельным весом 2,4 (при котором осаждаются минеральные примеси и крупные минерализованные и недоокисленные растительные остатки), полученная смесь спор и пыльцы подвергается повторному центрифугированию в жидкости Туле с удельным весом 1,79 в течение 20—25 мин. В результате происходит разделение смеси в центрифужной пробирке на три слоя. Нижний и средний слои представлены спорами, обрывками тканей растений, а также различными примесями. Верхний слой содержит в себе пыльцу покрытосеменных и единично встречающиеся споры.

Исследуя выделенную таким образом пыльцу покрытосеменных, мы смогли обнаружить шесть экземпляров пыльцы с хорошо заметными (при увеличении 400 ×) открытыми порами. Пять экземпляров этой пыльцы принадлежат к четырехпоровой (*Tetraporina*) и один — к трехпоровой (*Triporina*) пыльце палеозойских покрытосеменных (см. рис. 1).

Экзина уголков четырехпоровой пыльцы, как и у большинства экземпляров с закрытыми порами, утолщена. Сами углы вытянуты в короткие трубки с мелкобугорчатыми, как бы разорванными краями пор.

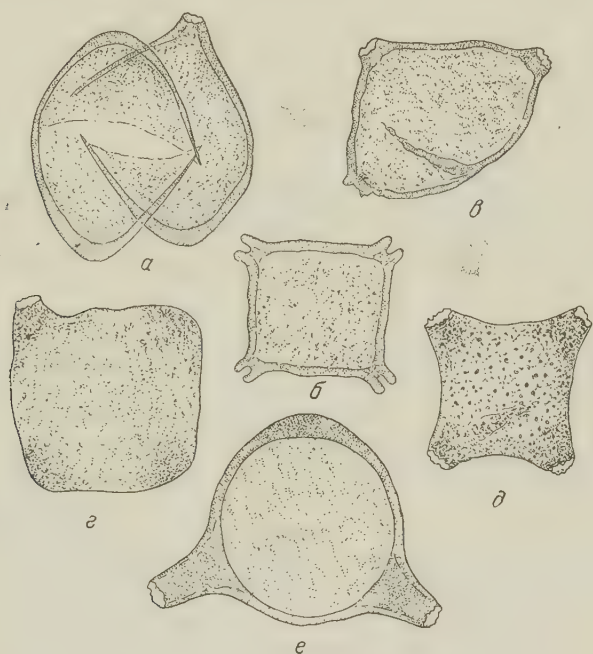


Рис. 1. Пыльца покрытосеменных с открытыми порами, обнаруженная в углях нижнего карбона Западного Донбасса. а — *Zonotetraporina rimosa* Tet. sp. nov.; б — *Zonotetraporina lurida* Tet. sp. nov.; в — *Zonotetraporina prava* Tet. sp. nov.; г — *Azonotetraporina obscura* Tet. sp. nov.; д — *Azonotetraporina adunca* Tet. sp. nov.; е — *Zonotriporina incontaminata* Tet. sp. nov.

Трехпоровая пыльца имеет две открытые поры, расположенные, как и у четырехпоровой пыльцы, на удлинённых трубчатых уголковых выступах. Каналы пор как у четырехпоровой, так и у трехпоровой пыльцы покрытосеменных просвечивают в виде свободной полости, стенками которой служит экзина угловых утолщений.

Таким образом, находка пыльцы с открытыми порами в отложениях нижнего карбона Западного Донбасса свидетельствует о поровом характере прорастания пыльцы палеозойских покрытосеменных растений, что наблюдается у пыльцы некоторых современных покрытосеменных (*Betula*, *Alnus* и др.).

Дальнейшие исследования пыльцы палеозойских покрытосеменных, как наиболее доступных остатков предков современных их представителей, возможно, помогут нам правильно подойти к решению загадки их происхождения и эволюции.

Днепропетровский научно-исследовательский институт геологии

Поступило
15 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Наумова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1950). ² В. К. Тетерюк, ДАН, 109, № 5 (1956).

Г. Б. МЕДВЕДЕВА и Л. Х. ЭЙДУС

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ К ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССА ОПЛОДОТВОРЕНИЯ У РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 18 IX 1957)

За последние годы рядом экспериментов было показано, что процесс оплодотворения у высших растений не ограничивается одним актом слияния мужских и женских гамет. Сказалось, что масса растущих в пестике пылевых трубок, которые в недалеком прошлом рассматривались лишь как «гарантийный фонд», обеспечивающий успех одной из них, вовлечены в сложные метаболические процессы и играют при оплодотворении определенную и немаловажную роль.

Количество пыльцы, участвующей в опылении, оказалось важнейшим фактором, обеспечивающим не только нормальное завязывание семян, но и высокую жизнеспособность потомства (¹⁻³). Менее ясным был вопрос о влиянии количества пыльцы на наследственные признаки потомства. Между тем, естественно было ожидать, что чем большее количество пылевых трубок будет вовлечено в метаболические процессы при оплодотворении, тем сильнее должно быть отцовское влияние на потомство.

В настоящем исследовании авторы поставили задачу установить зависимость между количеством вещества пылевых трубок, попадающего в зародышевой мешок, и степенью выраженности отцовских признаков в гибридах первого поколения. Для выполнения этой задачи нужно было подобрать такой объект и такую комбинацию скрещивания, которые обеспечили бы возможность получения гибридов F₁ с разной степенью выраженности отцовского признака. Мы остановили свой выбор на кукурузе по следующим соображениям. При скрещивании сортов кукурузы с разной окраской семян часто наблюдается неоднородная окраска гибридных зерен первого поколения. При скрещивании белозерного материнского сорта с желтозерным отцовским, несмотря на то, что желтая окраска семян доминирует над белой, в первом поколении окраска гибридных семян в пределах одного и того же початка может варьировать от чисто отцовской (ярко-желтой) до материнской (белой), давая промежуточную бледно-желтую фракцию (⁴).

Задача заключалась в том, чтобы произвести количественное определение вещества пылевых трубок, содержащегося в гибридных семенах, различающихся по своей окраске. Для разрешения ее был применен метод (⁵) насыщения пыльцы радиоактивным изотопом серы (S³⁵), опыления радиоактивной пылью заранее изолированных початков и количественного учета радиоактивности зрелых гибридных семян, разбитых на фракции по интенсивности окраски эндосперма. Более высокая радиоактивность ярко-желтой фракции по сравнению с белой или бледноокрашенной была бы показателем прямой зависимости между количеством отцовского вещества и степенью выраженности отцовского признака.

Опыты были проведены в течение двух вегетационных периодов в 1955 и 1956 гг. *

* В работе принимали участие Т. Н. Климова и Г. К. Старова.

Для получения пыльцы, насыщенной радиоактивной серой S^{35} , срезанные и заключенные в пергаментные пакеты метелки отцовского сорта помещались в раствор радиоактивного вещества (Na_2SO_4 в 1955 г., метионин в 1956 г.) за один день до раскрытия пыльников и высыпания из них пыльцы. В течение 4—5 дней, пока метелки продолжали пылить, радиоактивная пыльца ежедневно употреблялась для опыления. Каждая порция пыльцы одновременно с опылением исследовалась на радиоактивность, измерение которой производилось торцовым счетчиком Т-25-БФЛ на установке типа Б. При расчете активности вносились поправки на распад и самопоглощение.

В 1955 г. активность 1 мг пыльцы составляла 1000—3000 имп/мин, в 1956 г. она достигала $(10-15) \cdot 10^3$ имп/мин. По радиоактивности 1 мг пыльцы и числу пыльцевых зерен, содержащихся в 1 мг пыльцы, вычислялась радиоактивность одного пыльцевого зерна данной порции.

Радиоактивность семян кукурузы определялась после их озеленения (⁶). Для получения сравнимых характеристик радиоактивности во всех случаях пересчитывалась на одно семя кукурузы и выражалась в радиоактивности одного пыльцевого зерна соответствующей порции пыльцы. Это давало возможность одновременно составить себе представление, хотя и приближенное, о числе пыльцевых зерен, принимавших участие в оплодотворении одного семени кукурузы. Основные опыты были проведены в 1956 г.

Лето 1956 г. по метеорологическим условиям было для кукурузы неблагоприятным, вследствие чего после созревания далеко не все початки оказались пригодными для поставленной в настоящей работе цели. Из 20 опыленных радиоактивной пылью початков для дальнейшей работы удалось отобрать всего 7. Они содержали достаточное количество вызревших семян, а в 5 из них можно было наблюдать хорошо выраженные различия по окраске. В початке № 1 было 3 ясно выраженных по окраске фракции семян, в остальных — по 2.

Таблица 1

Связь между радиоактивностью гибридных семян кукурузы и их окраской.
Опыты 1956 г.

№ початка	Материнский сорт	Отцовский сорт	Число исслед. семян	Отношение радиоактивн. одного семени к радиоактивн. одного пыльц. зерна			Радиоактивн. семян в % к радиоактив. семян белой фракции		
				окраска семян			белые	светло-желтые	ярко-желтые
				белые	светло-желтые	ярко-желтые			
1	Харьковск. белая зубовидная	Одесск. № 1 желтая зубовидная	222	1,50	2,27	2,84	100	151	189
2	То же	То же	79	1,23	1,32	—	100	107	—
3	Одесск. белая, кремн.	» »	120	1,04	—	1,66	100	—	160
4	То же	» »	29	1,63	—	2,21	100	—	136
5	» »	» »	102	0,78	—	1,07	100	—	137
6	Харьковск. белая зубовидная	» »	45	—	—	1,23	—	—	—
7	Одесск. белая, кремн.	» »	41	—	—	2,01	—	—	—

Из данных табл. 1 видно, что в пределах каждого початка белые семена оказались менее радиоактивными, чем желтые. При делении семян на три фракции рост интенсивности окраски сопровождается и ростом радиоактивности. Эта закономерность сохраняется и тогда, если расчет активности семян разной окраски производится на 1 г их сухого веса.

В нескольких опытах было исследовано распределение радиоактивных веществ по отдельным частям зрелого семени. Зародыши и оболочки отделялись от эндосперма, и измерение активности производилось отдельно для каждой фракции. Оказалось, что в зародыше и эндосперме концентрация радиоактивности одинакова, в веществе же оболочек она на 40% меньше, чем в эндосперме. Наличие радиоактивности в тканях семенных оболочек

подтверждает действительное существование обменных процессов между материнскими тканями и пыльцевыми трубками, в результате чего их вещество может быть обнаружено и в чисто материнских частях семени и быть причиной явления метаксенийности. Для контроля было произведено также измерение радиоактивности неоплодотворенных семян. Как и следовало ожидать, в этих семенах радиоактивность практически отсутствовала.

В опытах 1955 г. наблюдалась та же зависимость радиоактивности семян от интенсивности их желтой окраски, что и в 1956 г. Однако сорта, участвовавшие в опыте 1955 г., оказались не вполне чистосортными. Недостатком этих первых опытов было также слишком малое число семян (10), входивших в исследуемые на радиоактивность пробы и, как следствие этого, недостаточная точность полученных данных.

При сравнении данных 1955 и 1956 гг. мы обнаружили прежде всего большую разницу между ними по числу пыльцевых трубок, отдавших свое вещество одному семени кукурузы. В 1955 г. это число колебалось в пределах между 7,3 и 25,0, а в 1956 г. оно сильно снизилось и колебалось от 0,78 до 2,84. Радиоактивность разных участков нитей (пестиков) также в 1956 г. была в 5—7 раз ниже, чем в соответствующих участках нитей в 1955 г. Так как методика определения радиоактивности в 1956 г. в точности повторяла методику 1955 г., то причиной, ответственной за это различие, очевидно, были резко неблагоприятные метеорологические условия во время цветения кукурузы в 1956 г. Сравнение данных по двум годам, очень различным по метеорологическим условиям, хорошо характеризует зависимость особенностей процесса оплодотворения от условий, в которых он протекает.

Таким образом, применение методики меченых атомов к изучению оплодотворения у кукурузы позволило установить прямую зависимость между количеством вещества пыльцевых трубок, поступившего в зародышевый мешок, и степенью выраженности в гибридных семенах первого поколения отцовского признака окраски семян. Обусловливаемый отцовским родителем признак желтой окраски эндосперма ведет себя как доминант только при условии достаточного количества вещества пыльцевых трубок, входящих в зародышевый мешок. По мере уменьшения их числа он переходит в состояние неполного доминирования (светло-желтая окраска семян), а потом и в чисто рецессивное состояние (белая окраска семян).

Изменение доминирования под влиянием недостаточно обильного снабжения зародышевого мешка мужскими половыми элементами в рассматриваемом случае имеет особо благоприятные условия для своего проявления. Исследуемый признак, окраска семян, принадлежит не зародышу, а эндосперму, где, как известно, слияние мужской гаметы происходит не с гаплоидной женской клеткой, как в случае зародыша, а с диплоидной. Уже само наличие в клетках эндосперма двойного количества женского ядерного вещества, сравнительно с мужским, создает условия, предрасполагающие к проявлению материнской наследственности.

Можно думать, что меньший абсолютный вес и более низкая урожайность гибридных зерен кукурузы, имеющих материнскую рецессивную окраску⁽⁴⁾, также являются следствием меньшего содержания в них мужского вещества пыльцевых трубок.

Институт генетики Академии наук СССР

Поступило

Институт биофизики Академии наук СССР

18 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ю. Базавлук, Тр. Инст. генетики АН СССР, № 20 (1953). ² Г. Б. Медведева, Тр. Инст. генетики АН СССР, № 22 (1955). ³ С. Г. Оганесян, Изв. АН АрмССР, № 2 (1948). ⁴ А. Б. Саламов, Агробиология, № 4 (1954). ⁵ И. М. Поляков, А. Н. Дмитриева, Журн. общ. биол., № 1 (1955). ⁶ А. П. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Краткое руководство по биохимии растений, 1951

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

О. К. ДОБРОЛЮБСКИЙ и А. В. СЛАВВО

ВОЗДЕЙСТВИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТА КАДМИЯ НА ВИНОГРАД

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 9 X 1957)

Из химических элементов побочной подгруппы II группы периодической системы элементов (Zn, Cd и Hg) только соединения Zn в значительной мере используются в качестве микроэлемента для питания растительных и животных организмов (¹⁻³). Соединения же Cd в растениеводстве до сих пор почти не использовались (⁴), хотя о роли этого микроэлемента для животных и человеческого организмов накопилось много интересных данных (^{5, 6}). О соединениях Hg также имеется значительное число работ (⁵), в основном по дифференциации их токсикологического действия.

Zn, Cd и Hg обладают сходным строением внешних электронных оболочек, т. е. одинаковым числом электронов (18 и 2) на двух последних энерге-

Таблица 1

Влияние микроэлемента Cd на вес, сахаристость, кислотность (ягод) и глюкоацидиметрический показатель винограда

	Средний вес 100 ягод, г	Количество сахара, %	Титруемая кислотность, мг-экв/л	Глюкоациди- метрический показатель
Контроль	122,7	18,8	14,2	1,32
CdSO ₄ 5·10 ⁻³ г на куст	126,5	20,7	10,9	1,90
5·10 ⁻² г на куст	144,5	20,8	10,8	1,92

тических уровнях, отличаясь друг от друга по своему строению лишь числом электронных слоев с соответственно 18, 18 и 32 электронами. Это предопределяет несомненную аналогию в воздействии соединений указанных элементов на организмы, хотя и при строгой специфичности влияния каждого из них. С увеличением порядкового номера в пределах группы увеличивается токсичность элементов данной группы и уменьшается их процентное содержание в организме: менее токсичный Zn содержится в количестве 10⁻³%, более токсичный Cd — в количестве 10⁻⁴% и самый токсичный из элементов этой группы Hg — в количестве 10⁻⁶%.

В минералах кадмий является постоянным спутником цинка, причем его содержание в почвах в сотни раз меньше, чем содержание соединений последнего. Так, содержание Cd в черноземах колеблется от 2,0·10⁻⁶ до 1,3·10⁻⁵%. Отношение Zn : Cd в этих почвах составляет в среднем 1000. Содержание Cd в растительных организмах (⁷) составляет 1,6·10⁻⁶% (на сухое вещество). Тот факт, что в организмах отношение Zn : Cd ~ 20 : 1 показывает, на наш взгляд, что растительные организмы нуждаются в микро-

количествах Cd не в меньшей степени, чем в соединениях Zn, которые поглощаются из почвы часто в больших количествах.

Продолжая исследования влияния мало изученных микроэлементов на некоторые растительные организмы, по методам описанным ранее (8), мы испытали в 1956 г. действие соединений Cd²⁺ на виноград. Опыты были поставлены на южном черноземе со слабощелочной реакцией среды (pH 7,2—7,3), где количество усвояемых форм Cd²⁺ весьма мало. В учебном хозяйстве Одесского сельскохозяйственного института «Червоний хутор» было произведено в начале массового цветения (23 VI) винограда сорта Шардоне опрыскивание растворами CdSO₄, причем оно было повторено, когда ягоды достигли размера примерно горошин (10 VII).

Таблица 2

Влияние микроэлемента Cd на окисляемость тканей, содержание аскорбиновой кислоты в листьях и ягодах, а также на накопление отдельных сахаров в винограде

	Окисляемость тканей листьев мл 0,1N KMnO ₄ на 1 г ткани	Иопределяющая способ- ность тканей, мл 0,003 N J ₂ на 1 г ткани	Количество аскорби- новой кислоты, мг-%		Количество сахаров, %			
			в листьях	в ягодах	инвертный	фруктоза	глюкоза	фруктоза глюкоза
Контроль	55	18,5	4,4	6,4	17,75	8,85	9,58	0,92
CdSO ₄ 5·10 ⁻⁵ г на куст	34	16,5	7,4	7,8	19,35	10,05	10,23	0,98
5·10 ⁻³ г на куст	52	18,0	15,0	11,3	19,15	9,95	10,30	0,96

Опрыскивание производилось растворами CdSO₄ из расчета 5·10⁻³ и 5·10⁻⁵ г соли на куст винограда (в среднем 0,2 л раствора), а контрольные кусты опрыскивались таким же количеством воды. Опыты были поставлены в 4 повторностях. Отбор проб осуществлялся 18 IX, за 2 дня до сбора урожая, и пробы отбирались не менее чем с 50 кустов винограда (в каждом варианте) по указанному ранее способу (8).

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1, показывает, что вес ягод винограда под влиянием соединений Cd²⁺ заметно повышался (на 11 и 17%), причем в большей степени для варианта, в котором был использован раствор в количестве 5·10⁻³ г CdSO₄ на куст. Интересно, что указанная концентрация CdSO₄ совпадает с теми количествами ZnSO₄, которые являются оптимальными при некорневом питании винограда (8, 9). Урожайность винограда в обоих вариантах Cd²⁺ увеличилась с 35 ц/га до 38,8 и 40,9 ц/га.

Однако микроэлемент способствовал не только повышению урожайности, но и большему накоплению сахара, снижению кислотности ягод и, таким образом, ускорению созревания винограда. Так, количество сахара в ягодах, определявшееся рефрактометрически, возрастало на 1,9—2,0 абс.% с соответствующим снижением титруемой кислотности.

О степени зрелости винограда хорошее представление дает глюкоацидиметрический показатель, представляющий отношение общего количества сахара к титруемой кислотности. Из полученных данных четко видно превалирование этого показателя у винограда в обоих вариантах использования микроэлемента по сравнению с контролем.

Уже доказана (10, 11) возможность участия соединений Cd²⁺ в важнейших окислительно-восстановительных процессах в организмах и в ферментативной деятельности. Соединения Cd²⁺, хотя в меньшей степени, чем соединения Zn²⁺, ускоряют процесс окисления сульфгидрильных групп в ди-

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. С. ЗАМОТАЙЛОВ

**О ПОРЯДКЕ ДЕЛЕНИЯ КЛЕТОК ПРИ РАЗВИТИИ
ПРЕДЗАРОДЫША АРАХИСА (*ARACHIS HYPOGAEA* L.)**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 21 X 1957)

Порядок деления клеток при формировании зародыша арахиса описывали Бенерджи ⁽¹⁾ и Смит ⁽²⁾. Оба они считают, что подвесок развивается из базальной клетки, а зародыш — из терминальной, но их данные о порядке деления клеток не согласуются друг с другом.

При выполнении настоящей работы эмбриогения изучалась с привлечением нескольких сортов арахиса. Было установлено, что при формировании предзародыша до четырехклеточного состояния наблюдается один и тот же порядок деления клеток у всех исследованных форм, что согласуется и с литературными данными. Зигота делится поперечной перегородкой (рис. 1 а). Потом делится базальная клетка, обычно косой перегородкой (рис. 1 б). Вслед за ней делится терминальная клетка поперечной или косой перегородкой, но с наклоном в другой плоскости (рис. 1 в и в'). В дальнейшем из двух базальных клеток формируется подвесок, а из двух апикальных — собственно зародыш. Следовательно, у всех исследованных сортов арахиса имеет место один тип развития зародыша — тип *Solanaceae*.

В ходе дальнейшего формирования предзародыша наблюдаются различия в порядке деления клеток у разных сортов. Различия имеются в порядке деления клеток и в пределах одного сорта, но эти различия не носят постоянного характера и представляют собою случайные отклонения от основной линии формообразования. Установлено два четко отличных друг от друга варианта в порядке деления клеток при формировании предзародыша.

Один из этих вариантов был установлен у сорта ВНИИМК 344 (типа Испанский) (рис. 1 а—н). При переходе от четырех- к пятиклеточному состоянию предзародыша у этого сорта делится поперечной перегородкой самая апикальная клетка (ср. рис. 1 в и г). У этого сорта пятиклеточный предзародыш удобно рассматривать как основу плана дальнейшего формирования. У пятиклеточного предзародыша клетки расположены более или менее в один ряд (рис. 1 г, ж). При дальнейшем формировании предзародыша в нем можно различить пять поперечных ярусов, каждый из которых происходит от соответствующей клетки пятиклеточного предзародыша (рис. 1 з—н). Клетки пятиклеточного предзародыша делятся одновременно, но иногда можно встретить десятиклеточный предзародыш, состоящий из пятиклеточных ярусов (рис. 1 к). Между пяти- и десятиклеточным предзародышами можно проследить ряд переходных форм (рис. 1 д, е, з, и). Потом можно видеть предзародыши, каждый из пяти поперечных ярусов которых состоит примерно из четырех клеток. На рис. 1 м изображен предзародыш, у которого в двух ярусах еще только по три клетки. На рис. 1 н

изображен предзародыш, некоторые из ярусов которого пошли уже дальше четырехклеточного состояния. Две базальных клетки пятиклеточного предзародыша происходят из базальной клетки, а три апикальных — из терминальной. Соответственно этому на более поздних этапах у предзародышей два базальных яруса происходят из базальной клетки двухклеточного предзародыша. Клетки этих двух базальных ярусов отличаются большей вакуолизацией и более слабой базофилией цитоплазмы (рис. 1 м, н), из них формируются подвесок.

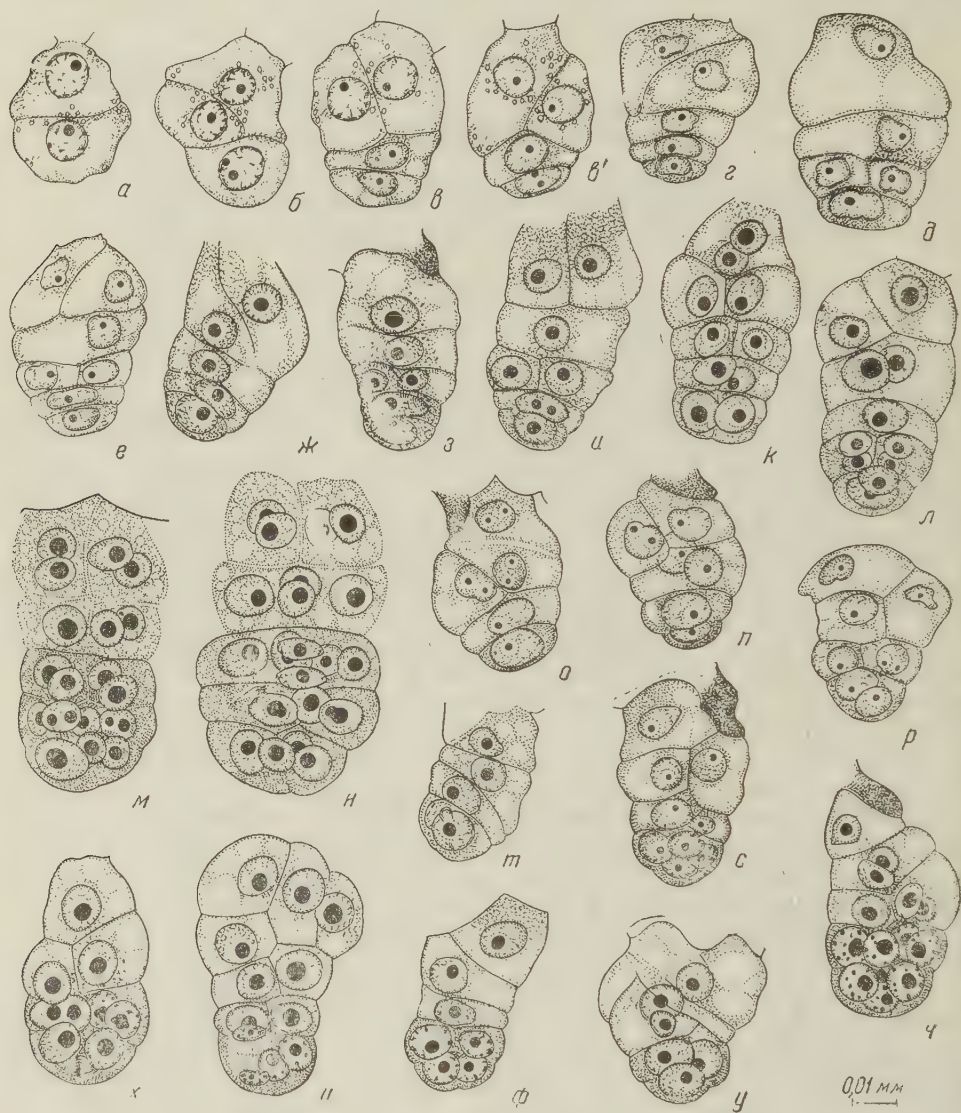


Рис. 1 Последовательные этапы формирования предзародыша арахиса (*Arachis hypogaea* L.) а — н — сорт ВНИИМК 344 (сортотип Испанский); в', о — ч — сорт ВНИИМК 433 (сортотип Валенсия)

мируется подвесок. Из трех апикальных ярусов формируется собственно зародыш.

Другой вариант формирования предзародыша был обнаружен у сорта ВНИИМК 433 (типа Валенсия) (рис. 1 о — ч). При переходе от четырехклеточному состоянию предзародыша у этого сорта делится поперечной перегородкой самая базальная клетка (ср. рис. 1 в' и о). Затем продольными перегородками делятся две апикальные клетки, в результате чего об-

разуется семиклеточный предзародыш (рис. 1 *p, ф*). У этого сорта как основу дальнейшего плана формирования удобно рассматривать семиклеточный предзародыш. После того как поделятся все клетки семиклеточного предзародыша, образуется предзародыш, состоящий из 14 клеток (рис. 1 *ч*). В данном случае тоже клетки предзародыша делятся неодновременно, результатом чего является наличие промежуточных форм (рис. 1 *n, с, у, х, ц*). Три базальных клетки семиклеточного предзародыша происходят из базальной клетки двухклеточного предзародыша. Из них в дальнейшем разовьется подвесок (ср. рис. 1 *ф* и *ц*). Клетки подвеска здесь тоже отличаются большей вакуолизацией и ослабленной базофилией цитоплазмы. При формировании предзародыша у сорта ВНИИМК 433 четко выраженных поперечных ярусов клеток не наблюдается.

Все приведенные выше описания относятся к тому случаю, когда плод арахиса развивается из наземного открытоцветущего (хазмогамного) цветка. В данном случае во время активного роста завязи в длину наблюдается постепенная приостановка клеточных делений у предзародыша. Во время этого периода относительного покоя предзародыша наблюдается постепенное уменьшение размеров ядер и ядрышек и ослабление базофилии протоплазмы (рис. 1 *a — e* и *o — с*). После погружения апикального конца завязи в почву происходит увеличение размеров ядер и особенно ядрышек и усиление базофилии протоплазмы (рис. 1 *ж — н* и *т — ч*), за которыми следует возобновление роста предзародыша.

В результате настоящего исследования установлено, что разные формы и сорта арахиса могут отличаться порядком деления клеток при формировании предзародыша. В связи с этим можно полагать, что расхождения в литературных данных (¹, ²) вызваны не ошибкой одного из исследователей, а тем, что они имели дело с разными формами.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
масличных и эфиромасличных культур
г. Краснодар

Поступило
4 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Bauerji, J. Bombay Nat. Hist. Soc., 40 (1938). ² B. W. Smith, Am J. Bot., 43, № 3 (1956).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. В. Скрипчинский

**ЗАВИСИМОСТЬ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ОРГАНОВ
ВЕГЕТАТИВНОГО ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ МНОГОЛЕТНИХ
И ОДНОЛЕТНИХ ЗЛАКОВ ОТ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕМЯН**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 9 IX 1957)

В настоящем сообщении установлены некоторые коррелятивные зависимости развития органов вегетативного воспроизведения от процессов генеративного размножения у многолетних и однолетних злаков в связи с редукцией первого типа воспроизведения у однолетних и переходом соответствующих органов в рудиментарное состояние.

Связывая эти два вопроса, мы руководствовались идеей Ч. Дарвина о том, что наиболее полезным методом для изучения взаимоотношения разных частей является раскрытие рудиментов ⁽¹⁾.

Давно установлено ⁽³⁾, что удаление бутонов приводит к ветвлению стеблей многих растений, которые в обычных условиях не ветвятся. Позже это явление было многократно подтверждено на разных объектах, в том числе и на злаках ⁽⁴⁻⁶⁾, у которых в результате такой операции усиливается процесс кущения.

Наша работа была проведена на группе кустовых злаков. В качестве представителя многолетних была взята многолетняя культурная рожь. Однолетники были представлены различными сортами ржи, пшеницы, ячменя и овса. Кроме того, в опыт включен амфидиплоидный гибрид (№ 927) между озимой пшеницей Алабасская и многолетней рожью анатолийской.

Семена озимых сортов были высеяны 29 IX 1953 г., а яровых 31 III 1954 г. в вегетационные сосуды емкостью 7 кг почвы, в двукратной повторности. В каждом сосуде выращивалось по 4 опытных и 4 контрольных растения. Таким образом, опытные и контрольные растения развивались при совершенно одинаковых условиях.

Опытные растения подвергались стерилизации. Для этого у ржи, пшеницы и пшенично-ржаного гибрида удалялись все тычинки и завязи, у ячменя и овса полностью удалялись все части цветков. Операция начиналась тотчас же после начала колошения и повторялась по мере появления новых колосьев (метелок). Контрольные растения плодоносили нормально. За всеми растениями велись наблюдения, ставившие целью выяснить влияние данной операции на отмирание уже сформировавшихся и на образование новых стеблей. В настоящем сообщении мы остановимся преимущественно на втором вопросе.

В фазах колошения, начала и полного созревания семян, а также через некоторое время после их созревания, все растения подвергались анализам, при которых подсчитывалось число живых и отмерших побегов, образовавшихся после колошения. Чтобы отличить новые побеги, возникающие после проведения стерилизации, от тех, которые образовались раньше, в указанные выше сроки побеги отмечались специальными ниточками.

Данные, характеризующие динамику образования и отмирания побегов, возникших после массового колошения растений, представлены в табл. 1. Анализ этих данных показывает следующее:

Таблица 1

Среднее число побегов на одно растение у оперированных и контрольных растений

Культура, сорт	Дата анализа	Фаза развития контрольных растений	Оперированные		Контрольные	
			живые	отмершие	живые	отмершие
Многолетняя рожь № 133	15 VII	а	4,1	2,2	5,6	2,8
	27 VII	б	8,4	1,7	7,1	2,0
	16 VIII	—	11,2	3,1	11,7	1,0
Пшенично-ржаной амфидиплоидный гибрид № 927	15 VII	а	5,1	0,8	1,0	1,3
	27 VII	б	8,0	6,0	1,8	0,5
	16 VIII	—	9,8	1,5	0,8	1,0
Озимая рожь Таращанская	8 VII	а	3,2	1,6	0	0,1
	15 VII	б	0,9	3,1	0	0
	27 VII	—	0	0,9	0	0
Озимая пшеница Ворошиловская	8 VII	а	1,2	0,4	0	1,1
	15 VII	б	0,6	0,8	0	0
	27 VII	—	0	0,7	0	0
Яровая пшеница Лютеценс 062	8 VII	а	1,3	1,2	0	1,0
	17 VII	б	1,0	1,6	0	0
	27 VII	—	0	1,0	0	0
Озимый ячмень Красный дар	9 VII	а	5,2	1,2	0,3	4,6
	17 VII	б	1,6	1,8	0	0
	16 VIII	—	0,6	4,6	0	0
Яровой ячмень Европеум 353/133	27 IX	—	0	2,8	0	0
	9 VII	а	2,8	0	0	0
	15 VII	б	1,5	1,4	0	0
Овес Советский	27 VII	—	0,1	1,5	0	0
	27 IX	—	0	0,1	0	0
	9 VII	а	1,9	0	0,1	0,1
	17 VII	б	2,9	0,9	0,3	0,1
	27 VII	—	0	2,8	0	0,3

Примечание. а — начало созревания семян, б — созревание семян закончено.

1. Стерилизация колосьев практически не отразилась на образовании новых побегов у многолетника, у которого в обоих вариантах к началу фазы созревания семян образовалось значительное число таких побегов которое продолжало увеличиваться в последующее время.

2. На контрольных растениях однолетников после колошения новые побеги либо вовсе не возникали, либо возникали в крайне ограниченном количестве. У оперированных же растений появилось довольно значительное, хотя и меньшее, чем у многолетников, число таких побегов. Однако в то время как у многолетника число новых побегов при последующих анализах увеличивалось, у всех однолетников оно, напротив, систематически снижалось, и к концу наблюдений живых побегов уже не было вовсе.

3. Гибрид № 927 между многолетней рожью и однолетней пшеницей занял по этим процессам промежуточное положение.

Сравнение морфологического строения растений многолетних и однолетних злаков в период колошения обнаруживает сходство между ними, заключающееся в том, что в обоих случаях в нижних узлах генеративных стеблей имеются жизнеспособные почки. Однако дальнейшее поведение этих почек у плодоносящих растений различно: у многолетника они быстро трогаются в рост и дают новые побеги, а у однолетника к росту не переходят и после созревания семян отмирают. Способность к функциональной активности таких почек у многолетников и утрата ее однолетниками ясно свидетельствуют о рудиментарном характере этих органов, что вполне соответствует наиболее принятым в настоящее время представлениям о происхождении однолетних трав из многолетников (7-9).

В то же время факт прорастания таких почек у однолетников в результате стерилизации или удаления цветков дает право сделать следующие выводы: 1) на данном объекте подтвердилось заключение Дарвина о том, что «рудиментарные органы иногда сохраняют свою потенциальную способность» (1); 2) у однолетних злаков формирующиеся плоды и семена тормозят рост почек, расположенных в нижних узлах генеративных стеблей, чего не наблюдается у многолетних злаков.

Таким образом, корреляции между органами генеративного и вегетативного воспроизведения в ходе эволюции злаков от многолетнего типа к однолетнему и перехода функционирующих органов в рудиментарное состояние существенно изменились. Отсутствие торможения роста почек и превращение их в побеги в одном случае и приобретение способности к такому торможению в другом, несомненно, целесообразно с точки зрения развития растений в качестве многолетника или однолетника, соответственно.

Попутно следует отметить, что, как показали детальные наблюдения за ходом отмирания листьев и соломины генеративных стеблей оперированных и контрольных растений, по описанной нами ранее методике (10), не было обнаружено сколько-нибудь существенной разницы в ходе данного процесса ни у многолетника, ни у однолетников. Стебли как со стерилизованными, так и с развивающимися семенами колосьями отмирали одновременно.

У вновь же возникших побегов между многолетником и однолетником имелось существенное различие. Как видно из табл. 1, побеги отрастания многолетника были вполне жизнеспособны и усиленно кустились. Гомологичные же побеги, образование которых было искусственно вызвано у однолетников путем стерилизации цветков, в самом начале имели здоровый вид, но затем они либо развивались в низкорослые репродуктивные стебли с мелкими колосьями, либо отмирали, не производя новых побегов, в результате чего жизнь растения заканчивалась. Таким образом, из рудиментарных почек однолетников развивались побеги со сниженной жизнеспособностью, не могущие обеспечить полноценного воспроизведения особи.

В заключение, опираясь на оценку Дарвином эволюционного значения рудиментарных органов, можно высказать пожелание о необходимости дальнейшего их изучения у злаков.

Можно выразить уверенность, что всестороннее изучение почек, располагающихся в нижних узлах генеративных стеблей злаков, поможет выяснению процесса эволюции многолетних и однолетних жизненных форм в пределах данного семейства.

В связи с тем, что рудиментарные органы, не контролируемые отбором, могут стать весьма изменчивыми и что изменчивость в естественной обстановке имеет ненаправленный характер, вполне возможно нахождение среди однолетних растений, представляющих особенно большую ценность для селекционной работы, направленной на создание многолетних сортов культурных злаков методами отдаленной гибридизации.

Ставропольский
сельскохозяйственный институт

Поступило
17 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ч. Дарвин, Соч., 4, 1951. ² М. Х. Чайлахян, Целостность организма в растительном мире, 1955. ³ C. Reichert, Land und Gartenschaft, 1821. ⁴ И. И. Мечников. Этюды оптимизма, 1917. ⁵ С. П. Смелов, Биологические основы луговодства, 1947. ⁶ В. О. Казарян, Стадийность развития и старения однолетних растений, 1952. ⁷ E. W. Sinnott, J. W. Bailey, Ann. of Bot., 28, № 122 (1914) ⁸ A. Arber, The Gramineae, 1934. ⁹ А. Л. Тахтаджян, Вопросы эволюционной морфологии растений, 1954. ¹⁰ В. В. Скрипчинский, Г. В. Брюхович, Сборник научно-исследовательских работ студентов (Ставропольский сель.-хоз. инст.), 1, 1950.